Journal für praktische Chemie

N. F. Band 148, Heft 1—3 **5. Februar 1937**

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Eine Reindarstellung der α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure

Von **Helmut Regler** und **Franz Hein**

(Eingegangen am 11. Dezember 1936)

Es wurden mehrere der bekannt gewordenen Verfahren zur Darstellung der Bromcamphersulfonsäure auf das sorgfältigste nachgeprüft.

Die Ergebnisse waren kurz folgende: Die Sulfurierung des in Chloroform gelösten Bromcamphers mit Chlorsulfonsäure[1]) ergab schlechte Ausbeuten. Man erhält das Ammoniumsalz als fast schwarzes Rohprodukt, dessen Reinigung sehr verlustreich ist. Die Darstellung der freien Säure aus dem Ammoniumsalz über das Bariumsalz[2]) verläuft zwar glatt, führt aber nie zu völlig farblosen Produkten. — Die Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure[3]), [4]) ist weitaus am günstigsten. Die anschließende Gewinnung des Ammoniumsalzes über das Calciumsalz ist fast verlustfrei und führt zu einem reinen Ammoniumsalz; die unbedingte Voraussetzung für eine saubere Säure. Die Darstellung des Silbersalzes[5]) aus dem Ammoniumsalz ist einfach und sauber. Das gut krystallisierende Silbersalz wird in wäßriger Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert, im Vakuum eingedampft und die wasserklare, dickflüssige Lösung der freien Säure im Exsiccator zur Krystallisation gebracht. Das Produkt ist rein weiß. — Eine Dar-

[1]) Kipping u. Pope, Journ. chem. Soc., London **67**, 356 (1895).
[2]) Pope u. Peachey, Journ. chem Soc., London **73**, 895 (1898).
[3]) Kipping u. Pope, Journ. chem. Soc., London **63**, 577 (1893).
[4]) Pope u. Read, Journ. chem. Soc., London **97**, 2200 (1910).
[5]) Nur andeutungsweise bei: Meisenheimer, Ber. **41**, 3973, Anm. (1908); weitere Literatur dazu nicht feststellbar.

stellung über das Bleisalz und dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff führte zu keinem Ergebnis.

Die vorstehenden Darstellungsverfahren wurden nach entsprechenden Abänderungen zu folgender Vorschrift vereinigt:

In einen Weithals-Rundkolben (Jenaer Glas, 500 ccm) werden im Verlaufe von 20 Minuten 95 g α-Bromcampher in 265 ccm rauchende Schwefelsäure von der Dichte d = 1,865[1]) und der Temperatur 15° C unter dauerndem Umschwenken eingetragen. Man kühlt mit Eiswasser, so daß der Kolbeninhalt nicht wärmer als 18° C wird. Nachdem sich der Bromcampher vollständig gelöst hat, nach etwa 30 Minuten, wird die bernsteingelbe Lösung im Verlaufe von 20—25 Minuten im Wasserbad auf 50—55° C (nicht höher!) erhitzt. Sobald die nunmehr tief dunkelrot gewordene Lösung diese Temperatur erreicht hat, wird der Kolben in Eiswasser einige Minuten gekühlt und dann die kirschrote Lösung auf einen reichlich mit Eisstückchen beschickten Trichter gegossen, unter dem sich ein fehlerfreier Emailletopf befindet. Man erhält eine dunkelrote Lösung, die anfangs trübe erscheint, nach einigen Minuten sich aber klärt und nur noch Spuren von Bromcampher enthält. Nunmehr wird zu dieser Lösung eine Aufschwemmung von etwa 600 g Calciumcarbonat (Kahlbaum, gefällt, fein, leicht) in 2 Liter destilliertem H_2O unter dauerndem Umrühren bis zur Neutralisation zugesetzt. Der entstandene Gipsbrei wird abgepreßt, was am besten mit einer kleinen Fruchtpresse mit Koliertuch geschieht. Der Gipskuchen enthält noch erhebliche Mengen Calciumbromcamphersulfonat und wird daher mindestens 4-mal mit heißem, destilliertem Wasser digeriert und erneut ausgepreßt. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf etwa 300 ccm eingeengt und die entstandene dickflüssige Lösung mit 100 g trocknem Ammoniumcarbonat, das chloridfrei sein muß, versetzt. Man erhitzt den entstandenen Brei bis kaum noch Geruch nach Ammoniak wahrzunehmen ist, filtriert und engt im Vakuum von 20 mm ein, bis die

[1]) Die geforderte Dichte muß genau eingehalten werden! Sie entspricht ziemlich genau einer rauchenden Schwefelsäure mit 7% Schwefeltrioxyd.

Krystallisation des Ammoniumsalzes beginnt. Der Krystallbrei wird auf Eis gestellt, abfiltriert und mit wenig eiskaltem Aceton gewaschen. Das Filtrat wird wieder im Vakuum eingeengt bis erneut Krystallisation erfolgt, die wie die erste weiter behandelt wird. Da die Löslichkeit des Ammoniumsalzes selbst in eiskaltem Wasser sehr beträchtlich ist, hebt man alle Mutterlaugen auf und verarbeitet sie stets mit weiter. Nur so lassen sich günstige Ausbeuten erzielen, bis zu 95% d. Th., hier also 130 g. Das Rohprodukt wird 2-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhält seidenglänzende Nadeln, die an der Luft auf Tonteller getrocknet werden.

Zur Darstellung des Silbersalzes löst man das Ammoniumsalz in Wasser bei 50° C so konzentriert wie möglich auf und gießt dazu eine wäßrige, fast gesättigte Lösung von Silbernitrat in der berechneten äquimolaren Menge. Alsbald beginnt die Krystallisation, die durch Eiswasserkühlung erhöht wird. Man filtriert und engt das Filtrat wiederum im Vakuum ein, bis erneut Krystallisation eintritt. Nach Abkühlung wird filtriert und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Die Fraktionen des Silbersalzes werden vereinigt nochmals aus Wasser umkrystallisiert: wasserklare Krystallnadeln, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther usw.

Bei den letzterhaltenen Fraktionen ist zu beachten, daß sie als Verunreinigung Ammoniumnitrat enthalten können. Daher ist jede der Fraktionen vor der Vereinigung mit den anderen auf Nitrat bzw. Ammoniak zu prüfen.

Die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Ammoniumbromcamphersulfonat ist fast vollständig, über 95%. Das Silber-bromcamphersulfonat scheidet sich als Monohydrat $Ag.C_{10}H_{14}O_4BrS.H_2O$ aus.

In völlig trocknem Zustand, also nach Waschung mit reinstem Alkohol und Trocknen auf Tonteller, ist es sehr unempfindlich gegen Licht. Aber schon geringe Spuren von Feuchtigkeit führen innerhalb kurzer Zeit zu blaugrauen Verfärbungen.

Lösungen des Silber-bromcamphersulfonates werden am Tageslicht ziemlich schnell grau und trübe.

0,0452, 0,0452 g Subst.: 20,90, 21,00 ccm NH_4SCN n/200.

Ber. Ag 24,8 Gef. Ag 25,0, 25,1

Zur Darstellung der freien Bromcamphersulfonsäure wird das genau abgewogene Silbersalz in destilliertem Wasser von 40—50° C gelöst und mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure versetzt. Die letzten Kubikzentimeter davon gibt man am besten aus einer Bürette dazu. Niederschlag samt Lösung erhitzt man bis fast zum Sieden, läßt erkalten, filtriert das ausgefallene Silberchlorid auf einer Porzellanfritte und engt das wasserklare Filtrat im Vakuum bei 20 mm und 30—40° C bis zur Zähflüssigkeit ein.

Die wasserhelle, sirupdicke Masse gießt man in eine Krystallisierschale, spült den Rest nach und stellt in einen Vakuumexsiccator über festes Natriumhydroxyd. Während des Trocknens wird die erstarrende Krystallmasse mehrmals zerrieben. Man erhält ein weißes, krystallines Pulver, frei von Salzsäure und völlig klar löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton. Die Ausbeute beträgt etwa 70%, berechnet auf Bromcampher. Voraussetzung ist die sorgfältige Aufarbeitung der Mutterlaugen.

0,3700, 0,3700 g Subst.: 11,90, 11,86 ccm NaOH n/10: 100,0, 99,6.

Man kann die freie Bromcamphersulfonsäure auch in wasserhaltigen tetragonalen Krystallen erhalten. Zu diesem Zwecke löst man in wenig Wasser und überläßt die Lösung im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd einige Wochen sich selber.

Mitteilung aus dem Organ. und Pharmazeut.-Chem. Institut
der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged (Ungarn)

Über die acetylierende Zersetzung des Asaron-pseudonitrosits

Von **V. Bruckner** und **A. Krámli**

(Eingegangen am 19. Dezember 1936)

Einer von uns[1]) berichtete vor Jahren über die Darstellung und Eigenschaften des Asaron-ψ-nitrosits (I)[2]) und konnte u. a. zeigen, daß die Verbindung durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid und Spuren von konz. Schwefelsäure α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetat(II) liefert. Diese Verbindung konnte nur in sehr schlechter Ausbeute gewonnen werden, da die Reaktion nicht einsinnig verlief. Man gelangte zum selben Resultat, wenn man Asaron-ψ-nitrosit der Einwirkung siedendem Eisessigs unterwarf. Da wir in letzterer Zeit die acetylierende Zersetzung der ψ-Nitrosite verschiedener propenylhaltiger Phenoläther (z. B. Isosafrol, Methyl-isoeugenol) als Grundlage einer rationellen Synthese von α-Aryl-β-hydroxylamino- und β-aminopropanolen gut verwenden konnten[3]) und dabei auf diesem Gebiet viel Erfahrungen sammelten, setzten wir uns das Ziel, die Umwandlungsprodukte des Asaron-ψ-nitrosits von neuem zu studieren. Dieses Studium schien uns um so wichtiger, da der Reaktionsverlauf der acetylierenden Zersetzung der ψ-Nitrosite, die eigentlich von Wieland[4]) entdeckt wurde, bisher unaufgeklärt blieb. Unsere Aufgabe war vor allem die Isolierung sämtlicher Reaktionsprodukte. Sodann sollte eine

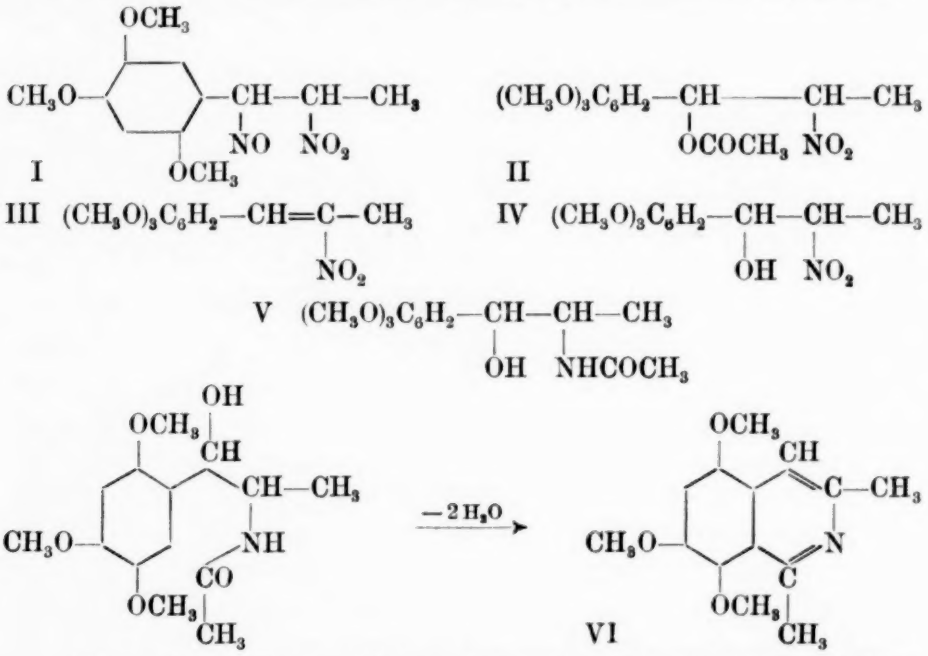
[1]) V. Bruckner, dies. Journ. **138**, 268 (1933).

[2]) Der Einfachheit wegen wurde die monomere Formel angegeben.

[3]) V. Bruckner, Ann. Chem. **518**, 244 (1935); V. Bruckner u. A. Krámli, dies. Journ. **143**, 287 (1935).

[4]) H. Wieland, Ann. Chem. **329**, 225 (1903).

acetylierende Umwandlung des Asaron-ψ-nitrosits aufgesucht werden, die einheitlich zum Nitro-propanolderivat (II) führt.



Die nähere Untersuchung des rohen Zersetzungsproduktes ergab, daß es drei verschiedene Verbindungen enthält. Sie konnten durch eine mühsame fraktionierte Krystallisation (vgl. Versuchsteil) getrennt werden, wobei eine gelbe und zwei farblose Krystallsubstanzen resultierten. Die zwei farblosen Substanzen wurden als isomere Nitro-propanol-derivate (II) erkannt. Da diese Verbindung zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so handelt es sich hier naturgemäß um die zwei möglichen Antipodenpaare. In der früheren Arbeit wurde das höher schmelzende Antipodenpaar erfaßt; wird diese als gelbe Krystallsubstanz beschriebene Verbindung aus viel Benzin noch vielmal umgelöst, so steigt ihr Schmelzpunkt von 141° auf 144° und erscheint dann in farblosen Schuppen. Das zweite Antipodenpaar ist ebenfalls farblos und bildet bei 102° schmelzende derbe Prismen. Die Konstitution der letzteren Substanz konnte ebenso klargelegt werden, wie dies auf die höher schmelzende Substanz schon früher[1]) angegeben wurde. Durch Einwirkung von kalter alkoholischer Kalilauge wird sie nämlich sehr leicht verseift und liefert nach dem Ansäuern der Lösung β-Nitro-

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 5.

asaron (III), dessen Bildung auf den intramolekularen Wasserverlust des intermediär entstandenen Aci-oxy-nitropropanols (Nitronsäureform von IV) zurückzuführen ist. Letztere Auffassung gewinnt eine sichere Stütze in der Tatsache, daß durch eine saure Verseifung aus der Verbindung α-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-β-nitro-propanol (IV) gewonnen werden konnte, das durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und darauf folgendes Ansäuern gleichfalls β-Nitro-asaron (III) liefert. — Der farbige Bestandteil des Umwandlungsgemisches ist β-Nitroasaron (III), eine Verbindung, die je nach den Konzentrationsverhältnissen in zwei Krystallmodifikationen (bichromatrot oder citronengelb) aufzutreten vermag.

Daß die beiden farblosen Substanzen isomer sind, erhellt übrigens auch aus ihrer reduktiven Umwandlung, die zu ein und derselben Aminoverbindung führte. Die Reduktion wurde in salzsaurer und essigsaurer Lösung auf elektrolytischem Wege durchgeführt. Nach dem Alkalischmachen des Katholyts erfolgt sofort eine spontane Acetylwanderung vom O zu N, wobei das α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-β-acetylamino-propanol (V) entsteht, also eine Verbindung, die wiederum zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält und somit zwei Antipodenpaare liefern sollte. Ob nun der Konfigurationswechsel des einen Antipodenpaares eine Folge des Reduktionsvorganges bzw. der Acetylwanderung ist, oder aber durch die andauernde Einwirkung der Säure hervorgerufen wird, soll einstweilen unbeantwortet bleiben. — Daß eine Acetylverschiebung von O zu N stattgefunden hat, darauf kann man schon aus den Eigenschaften der Substanz schließen. So ist sie z. B. in verdünnter Salzsäure momentan nicht besser löslich als in Wasser, zeigt also keine ausgeprägt basische Eigenschaft. Auch Analogiefälle[1]) lassen auf die Acetylwanderung schließen. Einen streng exakten Beweis konnten wir wegen Materialmangels leider nicht bringen, wir möchten jedoch hierzu bemerken, daß beim Handversuch die Verbindung durch Wasserentzug (Phosphoroxychlorid) eine in verdünnter Salzsäure lösliche, durch Alkalien wiederum fällbare Substanz lieferte. Wie a. a. O.[1]) gezeigt wurde, ist diese Eigenschaft den α-Aryl-β-N-acetylamino-propanolen eigen, die unter diesen

[1]) Vgl. Anm. 3 S. 5.

Bedingungen durch intramolekularen Wasseraustritt Isochinolinbasen liefern (z. B. V ⟶ VI).

Zur Beantwortung der Frage, ob die acetylierende Umwandlung des ψ-Nitrosits in eine einheitliche Richtung verschoben werden könnte, haben wir die Reaktionsbedingungen vielfach variiert. Es hat sich gezeigt, daß die zwei Nitropropanol-acetate und die β-Nitroverbindung zwar immer nebeneinander entstehen, jedoch ist das Mengenverhältnis der zwei Antipodenpaare nach der Art des Eingriffes etwas verschieden. Von den zahlreichen Versuchen sollen hier kurz nur folgende Eingriffe erwähnt werden, die zur acetylierenden Zersetzung führten: 1. Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung und unter gelindem Erwärmen; 2. Essigsäureanhydrid und Phosphorsäure; 3. Eisessig ohne und mit Katalysator (Schwefelsäure oder Phosphorsäure). Durch die Eingriffe 1. und 3. konnte das Mengenverhältnis zugunsten des höher schmelzenden Antipodenpaares etwas verschoben werden, Eingriff 2. scheint eher die Bildung des tiefer schmelzenden Antipodenpaares zu begünstigen.

Vollständigkeitshalber sei noch erwähnt, daß bei der acetylierenden Zersetzung der ψ-Nitrosite anderer propenylhaltiger Phenoläther (z. B. Isosafrol, Methyl-isoeugenol, Isoeugenol-acetat) in sehr guter Ausbeute immer nur das eine Antipodenpaar des Nitro-propanolderivates entstand.

Beschreibung der Versuche

Zersetzung des Asaron-ψ-nitrosits

a) Mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Phosphorsäure. 10 g Nitrosit[1]) wurden in 80 ccm Essigsäureanhydrid aufgeschlämmt und allmählich mit einem Gemisch von 2 ccm Essigsäureanhydrid und 2 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,75) versetzt. Nachdem das Nitrosit unter lebhafter Gasentwicklung fast vollständig in Lösung ging, wurde die dunkelgrüne Lösung in 500 ccm stark turbiniertes Wasser gegossen und solange kräftig weiter gerührt, bis sich das Essigsäureanhydrid vollständig zersetzte. Das erstarrte Reaktionsprodukt wurde aus Methanol einmal umgelöst. Es wurden auf

[1]) Darstellung: V. Bruckner, dies. Journ. 138, 270 (1933).

diese Weise 8,5 g eines citronengelben Krystallgemenges (α) gewonnen. Mit der Lupe konnten im Gemisch farblose Prismen, farblose Tafeln und gelbe (fallweise bichromatrote) Nadeln beobachtet werden. — 30 g des aus Methanol einmal umgelösten Rohproduktes (α) wurden 4-mal mit je 500 ccm Benzin ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten setzt sofort eine Krystallausscheidung ein. Zuerst scheiden sich farblose Prismen (β) aus; sobald auch die Ausscheidung von gelblichen Nadeln einsetzt, wird die Mutterlauge (γ) sofort dekantiert. Da die Prismen der Regel nach an die Gefäßwand anwachsen, gelingt das Dekantieren ohne Schwierigkeit. Die ausgeschiedenen farblosen Prismen (β) wurden aus Benzin wiederholt umgelöst. Sie zeigen den scharfen Schmelzpunkt von 102°. Ausbeute an Reinsubstanz 10 g. Ihre Elementaranalyse entspricht der Formel des α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetats (II).

5,467, 5,423 mg Subst.: 10,70, 10,72 mg CO_2, 3,03, 3,06 mg H_2O.

$C_{14}H_{19}O_7N$	Ber.	C 53,65	H 6,11
	Gef.	„ 53,39, 53,91	„ 6,21, 6,31

Die Substanz kann auch aus Äthanol oder Methanol umgelöst werden: längeres Erhitzen ist dabei zu vermeiden, da die Lösung dann vergilbt und die Substanz nicht farblos zu erhalten ist. Versetzt man die alkoholische Lösung der Substanz (β) mit verdünnter Kalilauge und säuert nachher an, so scheidet sich allmählich β-Nitro-asaron (III) aus. Aus Methanol bichromatrote (fallweise citronengelbe) Prismen. Schmp. 101°. Eine Mischprobe mit einem aus Asaron-ψ-nitrosit unmittelbar gewonnenen Produkt[1]) ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Der mit 2 Liter Benzin ausgekochte Rückstand und die aus der Mutterlauge (γ) nach den Prismen (β) ausgeschiedene Substanz wurde aus viel Benzin wiederholt umgelöst. Es resultierten farblose Täfelchen (1,5 g), die bei 144° schmolzen. Ihre Elementaranalyse entspricht ebenfalls der Formel des α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetats (II):

3,890, 3,940 mg Subst.: 7,65, 7,77 mg CO_2, 2,10, 2,19 mg H_2O.

$C_{14}H_{19}O_7N$	Ber.	C 53,65	H 6,11
	Gef.	„ 53,68, 53,78	„ 6,04, 6,24

[1]) V. Bruckner, dies. Journ. **138**, 272 (1933).

Die alkoholische Lösung der Substanz liefert auf Zusatz von verdünnter Kalilauge und hierauf erfolgendes Ansäuern β-Nitro-asaron (III), das mit der aus der Acetoxy-nitro-verbindung vom Schmp. 102° gleicherweise gewonnenen Substanz identisch ist.

Aus den Mutterlaugen konnten nach dem Einengen weitere Mengen der beiden isomeren Acetoxy-nitro-verbindungen herausgewonnen werden.

Die methanolische Mutterlauge der Krystallisation der Rohsubstanz wurde mit dem gleichen Volum Wasser versetzt. Es schied (anfangs ölig) hauptsächlich β-Nitro-asaron (III) aus (4 g). Weitere Mengen dieser Verbindung konnten aus den stark eingeengten benzinischen Mutterlaugen herausgewonnen werden. Identifizierung: Mischschmelzpunkt.

b) Mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure. Die Umsetzung des Nitrosits wurde nach dem bereits veröffentlichten Verfahren durchgeführt, nur wurde ein größerer Überschuß vom Essigsäureanhydrid (auf 3 g Nitrosit 25 ccm Essigsäureanhydrid) angewandt und das Reaktionsgemisch in turbiniertes Wasser eingegossen. Das erhaltene Rohprodukt ist ebenfalls uneinheitlich und konnte auf dieselben Komponenten zerlegt werden wie unter a) beschrieben wurde. Die Ausbeuten sind jedoch etwas geringer, da die Schwefelsäure ziemlich stark verharzend wirkt.

c) Mit Essigsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Das Resultat war vom Katalysator unabhängig. 4 g Nitrosit wurden in 60 ccm Eisessig aufgeschlämmt und im lauwarmen Wasserbad in einem Falle mit einem Gemisch von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure, im anderen Falle mit einem Gemisch bestehend aus gleichen Volumteilen Eisessig und Phosphorsäure (spez. Gew. 1,75) tropfenweise versetzt. Während der Reaktion ließ man einen lebhaften Kohlensäurestrom durch das Gemisch streichen. Sobald das Nitrosit fast vollständig verschwand, wurde die Lösung mit 120 ccm Wasser versetzt und im Eisschrank stehen gelassen. Die Fraktionierung des ausgeschiedenen Krystallgemisches erfolgte auf der unter a) angegebenen Weise und lieferte die dort beschriebenen Verbindungen. Wird das Rohprodukt aus Methanol einigemal umgelöst, gelangt man zur einheitlichen Nitroverbindung vom Schmp. 144°.

α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-*β*-nitro-propanol (IV)

1 g der Acetoxy-nitroverbindung (II) vom Schmp. 102° wurde in 25 ccm Aceton gelöst, die Lösung mit 25 ccm 10%-iger Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden am Wasserbad erwärmt. Das Aceton wurde bei Unterdruck verjagt (Temperatur höchstens 40°) und das ausgeschiedene gelbe Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Eindampfen der getrockneten ätherischen Lösung blieben klebrige Krystalle zurück, die aus Benzin wiederholt umgelöst wurden. Farblose Prismen vom Schmp. 91°. Eine Mischprobe mit der Ausgangssubstanz ergab eine erhebliche Schmelzpunktsdepression.

4,318 mg Subst.: 8,38 mg CO_2, 2,49 mg H_2O.

$C_{12}H_{17}O_6N$ Ber. C 53,11 H 6,32 Gef. C 52,93 H 6,47

Die alkoholische Lösung der Substanz liefert auf Zusatz von verdünnter Kalilauge und darauf folgendes Ansäuern *β*-Nitroasaron (III), das durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde.

α-(2,4,5-Trimethoxy-phenyl)-*β*-acetylamino-propanol (V)

a) Aus der Nitroverbindung II vom Schmp. 102°. 1,5 g der Nitroverbindung wurden in einem lauwarmen Gemisch von 6 ccm Eisessig und 44 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1 ccm konz. Salzsäure der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Während des Vorganges wurde der Katholyt noch 2-mal mit je 0,5 ccm konz. Salzsäure versetzt. — Anolyt: 20%ige Schwefelsäure. — Kathode: rotierender, unten geschlossener Bleizylinder. Anode: Bleizylinder. Stromdichte 0,07 Amp. pro 1 qcm Kathodenfläche. Verwendete Strommenge: 2,5-fache der theoretischen. Temperatur 40—50°. — Der Katholyt wurde nach Zusatz einer gesättigten wäßrigen Lösung von 2 g Natriumacetat i. V. bis auf 15 ccm eingeengt (Badtemperatur nicht über 50°!), der Rückstand mit 50 ccm Wasser versetzt und mit fester Soda alkalisch gemacht. Nun wurde 2-mal mit je 25 ccm Chloroform die lauwarm gemachte Lösung ausgeschüttelt und der Auszug nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumcarbonat i. V. bis auf 2—3 ccm eingeengt. Man versetzte diesen Rückstand mit 25 ccm warmem Benzol und ließ das Gemisch zwischen Eis stehen. Es schieden sich farblose Nadeln aus; sie wurden mit Chloroform–Benzol (1 : 5) ge-

waschen und wogen nach dem Trocknen 0,5 g. Bei Aufarbeitung größerer Substanzmengen scheidet sich ein Teil des Rohproduktes auch ohne Zugabe von Benzol aus dem chloroformigen Rückstand aus; die so erhaltene Substanz enthält 1 Mol Krystallwasser, das sie auch durch wiederholtes Umlösen aus reinem Chloroform nicht abgibt. Schmp. 163—164°. Der Analyse wurde ein aus Chloroform wiederholt umgelöstes, krystallwasserhaltiges und ein aus Chloroform–Benzol umgelöstes, bei 125° i. V. über Chlorcalcium getrocknetes, krystallwasserfreies Produkt unterworfen.

Aus Chloroform: 4,258, 4,905 mg Subst.: 8,75, 10,03 mg CO_2, 2,94, 3,46 mg H_2O. — 6,058 mg Subst.: 0,252 ccm N (28,5°, 754 mm).

$C_{14}H_{21}O_5N.H_2O$	Ber.	C 55,78	H 7,70	N 4,65
	Gef.	„ 56,01, 55,80	„ 7,74, 7,89	„ 4,70

Bei 125° i. V. getr.: 4,075 mg Subst.: 8,87 mg CO_2, 2,78 mg H_2O.

$C_{14}H_{21}O_5N$	Ber.	C 59,33	H 7,47	Gef. C 59,35	H 7,63

Die Substanz ist in Wasser wenig, in verdünnter Salzsäure nur langsam löslich.

b) Aus der Nitroverbindung II vom Schmp. 144°. 1,5 g der Nitroverbindung wurden in einem Gemisch von 10 ccm Eisessig, 25 ccm Alkohol und 1,5 ccm konz. Salzsäure gelöst und wie unter a) der elektrolytischen Reduktion unterworfen; der Katholyt wurde auch gleicherweise verarbeitet. — Das Reduktionsprodukt lieferte aus Chloroform–Benzol feine farblose Nadeln, die bei 163—164° schmolzen. Eine Mischprobe mit dem nach a) gewonnenen Präparat ergab keine Schmelzpunktsdepression. — Zur Analyse wurde die Substanz i. V. über Chlorcalcium bei 120° getrocknet.

4,460 mg Subst.: 9,70 mg CO_2, 2,91 mg H_2O.

$C_{14}H_{21}O_5N$	Ber.	C 59,33	H 7,47	Gef. C 59,31	H 7,29

Frl. Dr. M. Kovács Oskolás danken wir verbindlichst für die Ausführung der Mikroanalysen.

Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Deutschen Universität Prag

Zur Kenntnis der halogenierten Pyridincarbonsäuren

Von **Roderich Graf**

(Eingegangen am 19. Dezember 1936)

Die aus der 4-Oxy-picolinsäure durch direkte Halogenierung erhältlichen 3,5-Dihalogen-4-oxy-picolinsäuren lassen sich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in die 4-Chlor-3,5-dihalogen-picolinsäuren überführen. Das ist insofern bemerkenswert, als es M. Dohrn und P. Diedrich[1]) bei den 3,5-Dihalogen-4-oxy-pyridin-2,6-dicarbonsäuren nicht gelang, die 4-ständige Hydroxylgruppe unmittelbar mittels Phosphorpentachlorid durch Chlor zu ersetzen. Indessen läßt sich diese Reaktion auch bei der 4-Oxy-3,5-dijod-dipicolinsäure erzwingen, wenngleich die Ausbeute durch Zerstörung eines Teiles der Substanz so leidet, daß der von Dohrn und Diedrich angegebene Weg über den Methylester vorzuziehen ist. Auf eine ähnliche Schwierigkeit stieß ich beim Versuch, die durch Chlorierung der 6-Oxy-4-chlor-picolinsäure erhältliche 3,4,5-Trichlor-6-oxy-picolinsäure in die Tetrachlorpicolinsäure überzuführen. Hier führte auch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Methylester nicht zum Ziel.

Anschließend wurde das Verhalten einer Reihe halogenierter Pyridincarbonsäuren beim Kochen ihrer Lösung in Jodwasserstoffsäure untersucht. Als Regel galt bisher, daß dabei γ-ständiges Chlor durch Jod substituiert wird. Indessen tauschen die 3,5-Dihalogen-4-chlor-pyridin-carbonsäuren bei dieser Behandlung infolge des lockernden Einflusses der benachbarten Halogenatome das 4-ständige Chlor gegen Wasserstoff aus. Bei den 3,5-dijodierten Säuren war der Reaktionsverlauf uneinheitlich und führte teilweise zur Abspaltung des β-ständigen

[1]) Ann. Chem. **494**, 287 (1932).

Jods. Bei der 4-Chlor-dipicolinsäure erfolgte wieder normal der Austausch des Chlors gegen Jod. Während die 2,6-Dichlor-isonicotinsäure beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die dijodierte Säure liefert[1]), wird die 2,3,5,6-Tetrachlor-isonicotinsäure zur 3,5-Dichlor-isonicotinsäure dehalogeniert. Auch hier ist der lockernde Einfluß der benachbarten Chloratome die Ursache des andersartigen Reaktionsverlaufes.

Die Jodierung der Chelidamsäure läßt sich statt durch abwechselndes Ansäuern und Alkalischmachen der mit der berechneten Menge Jod versetzten alkalischen Lösung der Säure[2]) einfacher durch Kochen der wäßrigen Lösung der Säure mit Jod unter Verwendung von Borax als Puffersalz durchführen. Die Jodierung der bedeutend schwerer halogenierbaren N-Methyl-chelidamsäure ließ sich zwar nach dem gleichen Verfahren im Bombenrohr bei 180° erreichen, doch fand dabei Abspaltung der Carboxylgruppen statt unter Bildung von N-Methyl-3,5-dijod-4-pyridon.

Die aus Chinolinsäure über das Imid durch Hofmannschen Abbau leicht zugängliche 3-Amino-picolinsäure[3]) ließ sich glatt diazotieren und zur 3-Jod-picolinsäure umsetzen. Das Natriumsalz dieser Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, wird von Kaninchen gut vertragen und gibt schon wenige Minuten nach intravenöser Applikation im Röntgenbild kräftige Schatten der harnableitenden Organe.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Johanna Stauch)

3,4,5-Trichlor-pyridin-2-carbonsäure-methylester

Darstellung der 4-Oxy-picolinsäure: Eine Mischung von 10 g 4-Chlorpicolinsäure[4]) und 30 g gepulvertem Ätzkali wurde mit 5 ccm Wasser angeteigt, im Nickeltiegel unter ständigem Rühren über freier Flamme erhitzt bis die Schmelze klar erschien und noch 5 Minuten lang im Schmelzfluß erhalten. Sodann wurde in 100 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure annähernd neutralisiert, filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Die Hauptmenge der Säure krystallisierte beim Stehen, der Rest war als Kupfersalz fällbar. Aus 96 g Chlorpicolinsäure wurden nach dem

[1]) W. J. Sell u. F. W. Dootson, Journ. Chem. Soc., London **77**, 238 (1900).
[2]) Dohrn u. Diedrich, a. a. O. S. 289.
[3]) E. Sucharda, Ber. **58**, 1728 (1925).
[4]) R. Graf, Ber. **64**, 22 (1931).

Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle insgesamt 71 g Oxypicolinsäure vom Schmp. 254—255° (Aufschäumen) erhalten, d. i. 83% d. Th.

Die Chlorierung der 4-Oxypicolinsäure zur 3,5-Dichlor-4-oxy-picolinsäure erfolgte nach den Angaben von Dohrn und Diedrich (a.a.O.).

7 g 3,5-Dichlor-4-oxy-picolinsäure wurden mit 15 g Phosphorpentachlorid und 10 ccm Phosphoroxychlorid 6 Stunden lang im Sieden erhalten. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das rohe Säurechlorid mit Methylalkohol zum Ester umgesetzt, der durch Sublimation i. V. gereinigt farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 84—85° bildete. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser. W. J. Sell[1]) erhielt die gleiche Substanz, ausgehend von 2-Methyl-pyridinchlorhydrat über ein durch direkte Chlorierung erhaltenes Hexachlorpicolin durch Veresterung der nach Hydrolyse des letzteren mit 80%iger Schwefelsäure erhaltenen Trichlor-picolinsäure.

0,0936 g Subst.: 0,1695 g AgCl. — 0,1841 g Subst.: 0,1756 g AgJ.

$C_7H_4O_2NCl_3$ Ber. Cl 44,80 OCH_3 12,90 Gef. Cl 44,25 OCH_3 12,60

Übereinstimmend mit den Angaben von Sell schmolz das aus dem Ester mit alkoholischem Ammoniak erhaltene Amid bei 185°, die durch Verseifung des Esters mit der berechneten Menge alkoholischer Lauge erhaltene Säure bei 161° in offener und bei 155° in geschlossener Capillare und lieferte dabei unter Abspaltung von Kohlendioxyd 3,4,5-Trichlor-pyridin vom Schmp. 74°.

Chlorid: Aus der Säure mittels Thionylchlorid. Grobkrystalline Masse vom Schmp. 24—25°, Sdp.$_{12}$ 135—136°. Leicht löslich in indifferenten Lösungsmitteln, verhältnismäßig beständig gegen Luftfeuchtigkeit.

Äthylester: Aus dem Chlorid und Äthylalkohol. Strahlig-krystalline Masse vom Schmp. 34—35°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1395 g Subst.: 0,1277 g AgJ.

$C_8H_6O_2NCl_3$ Ber. OC_2H_5 17,70 Gef. OC_2H_5 17,56

Phenylester: Aus dem Chlorid mit Phenol-Benzol. Aus Methylalkohol flache seideglänzende Nädelchen vom Schmp. 93—94°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1009 g Subst.: 0,1439 g AgCl.

$C_{12}H_6O_2NCl_3$ Ber. Cl 35,17 Gef. Cl 35,28

3,5-Dichlor-pyridin-2-carbonsäure

3 g 3,4,5-Trichlor-picolinsäure wurden mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) unter Zusatz von etwas rotem

[1]) Journ. chem. Soc., London 87, 799 (1905).

Phosphor 4 Stunden lang gekocht. Die überschüssige Jodwasserstoffsäure wurde i. V. abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und nach Zusatz von etwas Natriumbisulfit destilliert.

Dabei ging ein Gemisch halogenierter Pyridine über, das sich durch fraktionierte Sublimation i. V. in einen leichter flüchtigen Anteil I vom Schmp. 64° (bei 50° Badtemperatur) und einen schwerer flüchtigen Anteil II vom Schmp. 183° (bei 120° Badtemperatur) trennen ließ. I enthielt 47,86% Cl und erwies sich in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit 3,5-Dichlor-pyridin.[1]) II enthielt neben Chlor noch Jod und war wahrscheinlich das bisher unbekannte 3,5-Dichlor-4-jod-pyridin.

0,3090 g Subst.: 0,2620 g AgJ.

$C_5H_2NCl_2J$ Ber. J 46,34 Gef. J 45,88

Die im Destillierkolben verbliebene Lösung wurde neutralisiert, vom Phosphor abfiltriert und nach dem Einengen angesäuert. Dabei fiel eine reichliche Menge flacher, farbloser Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser bei 152° (unter Aufschäumen) schmolzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Substanz war jodfrei und lieferte beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in glatter Reaktion unter Abspaltung von Kohlendioxyd 3,5-Dichlor-pyridin vom Schmp. 64°, womit die Konstitution der Säure sichergestellt erscheint.

0,1313 g Subst.: 0,1951 g AgCl.

$C_6H_3O_2NCl_2$ Ber. Cl 36,92 Gef. Cl 36,76

Methylester: Aus dem Chlorid (aus der Säure mittels Thionylchlorid, strahlig-krystalline, tiefschmelzende Masse) durch Umsetzung mit Methylalkohol. Durch Vakuumsublimation gereinigt derbe, rhombische Nadeln vom Schmp. 82°. Aus Methylalkohol lange, flache Nadeln. Leicht löslich in Chloroform, heißem Methylalkohol, sehr wenig löslich in Wasser.

0,0910 g Subst.: 0,1043 g AgJ.

$C_7H_5O_2NCl_2$ Ber. OCH_3 15,06 Gef. OCH_3 15,14

3,5-Dibrom-4-chlor-pyridin-2-carbonsäure-methylester

Aus 20 g 4-Oxy-3,5-dibrom-picolinsäure[2]) durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid analog wie der 3,4,5-Trichlorpicolinsäuremethylester erhalten. Ausbeute 17 g. Farblose,

[1]) H. Meyer u. R. Graf, Ber. **61**, 2214 (1928).
[2]) Dohrn u. Diedrich, a. a. O. S. 296.

glänzende Blättchen vom Schmp. 105°. Leicht löslich in Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser.

0,1261 g Subst.: 0,0898 g AgJ. — 0,1128 g Subst.: 0,1796 g AgCl + AgBr.

$C_7H_4O_2NClBr_2$	Ber. OCH_3	9,42	Halogensilber	157,57
	Gef. „	9,41	„	159,22

Amid: Aus dem Ester mit alkoholischem Ammoniak. Aus heißem Wasser lange, farblose Nädelchen vom Schmp. 194°. Löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

0,0271 g Subst.: 2,19 ccm N (23°, 741 mm).

$C_6H_3ON_2ClBr_2$	Ber. N	8,91	Gef. N 9,09

3,5-Dibrom-4-chlor-pyridin-2-carbonsäure

Aus dem Methylester durch Verseifung mit der berechneten Menge alkoholischer Lauge und Zerlegung des in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslichen Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure. Aus heißem Methylalkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 163—164° (unter Aufschäumen). Schwer löslich in heißem, nahezu unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

0,1984 g Subst. verbr. 6,4 ccm n/10-KOH (f = 0,976).
0,1438 g Subst.: 0,2374 g AgCl + AgBr.

$C_6H_2O_2NClBr_2$	Ber. Mol.-Gew.	315,3	Halogensilber	164,6
	Gef. „	317,5	„	165,1

Die Säure liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in glatter Reaktion unter Abspaltung von Kohlendioxyd das von Dohrn und Diedrich auf anderem Wege erhaltene 3,5-Dibrom-4-chlor-pyridin vom Schmp. 94° (i. V. sublimiert).

3,5-Dibrom-pyridin-2-carbonsäure

Aus der Dibromchlorpicolinsäure durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure analog wie die 3,5-Dichlor-picolinsäure erhalten. Aus heißem Wasser voluminöse, krystalline Flocken, aus warmem Methylalkohol Krystalle vom Schmp. 144—145° (Aufschäumen). Löslich in heißem Wasser und Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser.

0,1454 g Subst. verbr. 5,3 ccm n/10-KOH (f = 0,986). — 0,1278 g Subst.: 0,1698 g AgBr.

$C_6H_3O_2NBr_2$	Ber. Mol.-Gew.	280,9	Br	56,91
	Gef. „	278,3	„	56,54

Die Säure lieferte beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in glatter Reaktion unter Abspaltung von Kohlendioxyd 3,5-Dibrompyridin vom Schmp. 111° (i. V. sublimiert).

Methylester: Erhalten über das Chlorid (aus der Säure mittels Thionylchlorid, tiefschmelzende, krystalline Masse) durch Umsetzung mit Methylalkohol. Nach der Sublimation i. V. farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 96—97°. Sehr leicht löslich in heißem Methylalkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

0,1638 g Subst.: 0,2038 g AgBr. — 0,1881 g Subst.: 0,1492 g AgJ.

$C_7H_5O_2NBr_2$	Ber. Br	54,20	OCH_3	10,52
	Gef. „	54,18	„	10,48

Amid: Aus dem Methylester mit alkoholischem Ammoniak. Aus heißem Wasser lange Nadeln vom Schmp. 172°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

0,0485 g Subst.: 4,35 ccm N (22°, 740 mm).

$C_6H_4ON_2Br_2$	Ber. N 10,01	Gef. N 10,10

Phenylester: Aus dem Chlorid durch Kochen mit Phenol-Benzol. Aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle Kryställchen vom Schmelzpunkt 65°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0755 g Subst.: 0,0795 g AgBr.

$C_{12}H_7O_2NBr_2$	Ber. Br 44,79	Gef. Br 44,81

3,5-Dijod-4-chlor-pyridin-2-carbonsäure-methylester

Die Jodierung der 4-Oxy-picolinsäure zur 3,5-Dijod-4-oxy-picolinsäure verlief ungleich langsamer als die Chlorierung und Bromierung dieser Säure und erfolgte auch wesentlich schwieriger als die Jodierung der 4-Oxy-dipicolinsäure. Nur durch oft wiederholtes Alkalischmachen und langsames Ansäuern des siedendheißen Jodierungsgemisches war es möglich, analysenreine Substanz zu erhalten.

Der Ersatz der 4-ständigen Hydroxylgruppe in der 3,5-Dijod-4-oxy-picolinsäure durch Chlor erfolgte bei weitem nicht so glatt wie bei den entsprechenden chlorierten und bromierten Säuren. Am geeignetsten erwiesen sich folgende Versuchsbedingungen: 10 g der Dijodoxypicolinsäure wurden mit 30 g Phosphorpentachlorid unter Rückfluß in einem Bade (150°) erhitzt, wobei bald Verflüssigung eintrat, und 40 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Der nach Abtrennung der Phosphorchloride durch Umsetzung des Rückstandes mit Methylalkohol erhaltene rohe Ester wurde in Chloroform aufgenommen und mit Sodalösung durchgeschüttelt. Aus dieser Lösung

schieden sich beim Einengen derbe Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol ein sandiges Krystallpulver vom Schmp. 106° bildeten. Leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser. Die Chloroform-Mutterlauge hinterließ einen zähen Rückstand, wahrscheinlich ein Gemisch des gechlorten Esters mit dem Ester der nicht gechlorten Säure, dessen Menge bei Verkürzung der Reaktionsdauer zunahm. Die Ausbeute betrug infolge tiefergehender Zerstörung eines Teiles des Ausgangsmateriales, die sich durch das Auftreten von Joddämpfen bei der Chlorierung bemerkbar machte, nur etwa 3 g.

0,1800 g Subst.: 0,1002 g AgJ. — 0,0871 g Subst.: 0,1284 g AgJ + AgCl.

$C_7H_4O_2NClJ_2$	Ber. OCH_3	7,33	Halogensilber	144,8
	Gef. „	7,36	„	147,4

Die Verseifung des Esters mit der berechneten Menge alkoholischer Lauge mißlang. Selbst nach längerem Erwärmen wurde nur unveränderter Ester zurückgewonnen. In gleicher Weise mißlangen Versuche, den Ester durch Umsetzung mit alkoholischem Ammoniak in das Amid überzuführen. Die behinderte Umsetzbarkeit der Carbomethoxylgruppe ist offenbar sterisch verursacht.

Versuche, den Ester durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter gleichzeitiger Verseifung zu dechlorieren, führten nicht zur erwarteten 3,5-Dijod-picolinsäure. Daraus resultierte vielmehr ein Gemisch halogenierter Pyridine, dessen Untersuchung wegen Materialmangel unterblieb.

3,4,5-Trichlor-6-oxy-pyridin-2-carbonsäure

Durch eine Lösung von 5 g 4-Chlor-6-oxy-picolinsäure[1]) in 140 ccm n-Kalilauge wurde ein langsamer Chlorstrom geleitet. Nach anfänglicher Dunkelfärbung erfolgte später Aufhellung der Lösung und Bildung eines feinpulverigen Niederschlages der gechlorten Säure. Als dessen Menge nicht mehr zunahm, wurde das überschüssige Chlor durch einen kräftigen Luftstrom vertrieben, die Lösung angesäuert und der Niederschlag abgesaugt. Aus verdünnter Salzsäure farblose Nädelchen vom Schmp. 238° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure, nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

0,0471 g Subst.: 0,0821 g AgCl.

$C_6H_2O_3NCl_3$	Ber. Cl	43,88	Gef. Cl	43,12

[1]) R. Graf, dies. Journ. (2) **133**, 45 (1932).

3,4,5-Trichlor-6-oxy-pyridin-2-carbonsäure-methylester

Erhalten aus obiger Säure (5 g) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (5 g) und Phosphoroxychlorid (6 ccm) und Umsetzung des nach dem Abdestillieren der Phosphorchloride verbliebenen rohen Säurechlorids mit Methylalkohol. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Chloroform wurden farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 212—214° erhalten. Leicht löslich in heißem, wenig löslich in kaltem Chloroform, löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Methylalkohol, nahezu unlöslich in Wasser.

0,1889 g Subst.: 0,1716 g AgJ. — 0,1104 g Subst.: 0,1856 g AgCl.

$C_7H_4O_3NCl_3$ Ber. OCH_3 12,10 Cl 41,49 Gef. OCH_3 12,00 Cl 41,59

Auch durch lang fortgesetztes Kochen des Chlorierungsgemisches war der Ersatz der 6-ständigen Hydroxylgruppe gegen Chlor nicht erreichbar. Erhitzen des Esters mit Phosphorpentachlorid führte zur Abspaltung von Chlormethyl. Durch Umsetzung des erhaltenen Säurechlorids mit Methylalkohol wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

3,5-Dijod-4-chlor-pyridin-2,6-dicarbonsäure-dimethylester

50 g 3,5-Dijodchelidamsäure wurden mit 150 g Phosphorpentachlorid vorsichtig bis zur Verflüssigung erhitzt und 50 Stunden lang im Paraffinbade (160—170°) unter Rückfluß gekocht. Der nach üblicher Aufarbeitung erhaltene rohe Ester, ein von Krystallen durchsetztes zähes Öl, wurde mit wenig Methylalkohol verrieben, wobei sich ein feinpulveriger Niederschlag ausschied, während die öligen Bestandteile in Lösung gingen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bildete die Substanz farblose, kurze Nadeln vom Schmp. 144°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser. Ausbeute 12 g, d. s. 22% d. Th. — Die geringe Ausbeute ist durch die tiefergreifende Zersetzung eines Teiles der Substanz bei den erforderlichen scharfen Reaktionsbedingungen erklärlich.

0,1594 g Subst.: 0,1545 g AgJ. — 0,0571 g Subst.: 0,0735 g AgJ + AgCl.

$C_9H_6O_4NJ_2Cl$	Ber.	OCH_3	12,89	Halogensilber	127,3
	Gef.	„	12,81	„	128,7

Durch vorsichtige Verseifung mit der berechneten Menge alkoholischer Lauge wurde die bereits von Dohrn und Diedrich beschriebene 3,5-Dijod-4-chlor-dipicolinsäure erhalten. Bei andauerndem Erhitzen einer mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzten wäßrigen Lösung der Säure schied sich aus der anfangs klaren Lösung nach einigen Stunden eine ansehnliche Menge Halogensilber aus.

Bei der Verseifung und Dehalogenierung des Esters durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure wurde in bereits beschriebener Aufarbeitung eine chlorfreie Säure erhalten, die nach der Analyse [45,5% J, Mol.-Gew. 323 (Titration, 2-basisch)] wahrscheinlich ein Gemisch von Mono- und Dijod-dipicolinsäure darstellt.

4-Jod-pyridin-2,6-dicarbonsäure

Aus 6 g 4-Chlor-dipicolinsäure[1]) durch 2-stündiges Kochen mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rotem Phosphor. Nach üblicher Aufarbeitung bildete die Substanz, durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 208° (Zers.). Ausbeute 6 g. Beim Erhitzen der mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzten wäßrigen Lösung der Säure wird reichlich Jodsilber abgespalten.

0,1146 g Subst.: 0,0944 g AgJ. — 0,1284 g Subst. verbr. 8,9 ccm n/10-KOH (f = 0,986).

$C_7H_4O_4NJ$	Ber.	J 44,32	Mol.-Gew.	292,9
	Gef.	„ 44,53	„	292,7

Dimethylester: Aus der Säure mit Methylalkohol–Schwefelsäure. Aus Methylalkohol farblose, feine Blättchen vom Schmp. 168°. Löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

0,1257 g Subst.: 0,0915 g AgJ. — 0,1337 g Subst.: 0,2049 g AgJ (Zeisel).

$C_9H_8O_4NJ$	Ber.	J 39,53	OCH_3 19,33	Gef.	J 39,35	OCH_3 20,25

Diamid: Aus dem Ester mit alkoholischem Ammoniak. Aus heißem Wasser lange, farblose, verästelte Nädelchen vom Schmp. 297°.

0,0207 g Subst.: 2,67 ccm N (23°, 734 mm).

$C_7H_6O_2N_2J$	Ber.	N 14,44	Gef.	N 14,36

3-Jod-pyridin-2-carbonsäure

Eine mit 250 g Eis versetzte Lösung von 42 g 3-Aminopicolinsäure in 300 ccm 10%iger Schwefelsäure wurde mit

[1]) E. Koenigs, Ber. 54, 1352 (1921).

der berechneten Menge 10%iger Natriumnitritlösung diazotiert und in eine konz. Lösung von 80 g Kaliumjodid gegossen, wobei unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung ein durch Jod dunkel gefärbter krystalliner Niederschlag ausfiel. Lösung samt Niederschlag wurde mit Bisulfit versetzt, bis zur Lösung erhitzt und der nach dem Erkalten ausgeschiedene hellgelbe Krystallbrei abgesaugt. Die aus heißem Wasser umkrystallisierte Substanz (72 g) schmolz bei 142° (Zers.) und stellte ein basisches Jodhydrat dar, in welchem 4 Mole Jodpicolinsäure mit einem Mol Jodwasserstoffsäure verbunden sind.

0,1378 g Subst. (über Ätzkali i.V. getrocknet) gaben bei der Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung 0,0288 g AgJ.

$4\,C_6H_4O_2NJ.HJ$ Ber. Jodhydrat-J 11,29 Gef. Jodhydrat-J 11,30

Durch Umkrystallisieren aus konz. Jodwasserstoffsäure wurde ein gelbes Jodhydrat vom Schmp. 188° erhalten, das auf 1 Mol Jodpicolinsäure 1 Mol Jodwasserstoff gebunden enthielt. 0,1659 g Subst. (über Ätzkali i. V. getrocknet) gaben bei der Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung 0,1041 g AgJ.

$C_6H_4O_2NJ.HJ$ Ber. Jodhydrat-J 33,68 Gef. Jodhydrat-J 33,92

Zur Darstellung der freien Säure wurde das erhaltene basische Jodhydrat in der zur Bindung der Jodwasserstoffsäure berechneten Menge heißer n-Kalilauge gelöst, wonach sich beim Erkalten die freie Jodpicolinsäure in Form derber, bräunlicher Blättchen ausschied. Zur Reinigung wurde nochmals in heißem Wasser gelöst, mit etwas frisch gefälltem Silberchlorid geschüttelt und die Lösung mit Tierkohle entfärbt. Die Säure bildete farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 137—138°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (zu etwa 3%), leicht löslich in Alkohol und heißer konz. Salzsäure, sehr schwer löslich in verdünnter kalter Salzsäure.

0,1373 g Subst.: 0,1307 g AgJ (Carius). — 0,1739 g Subst. verbr. 7,05 ccm n/10-KOH (f = 0,986).

$C_6H_4O_2NJ$	Ber.	J 50,98	Mol.-Gew.	248,9
	Gef.	„ 51,46	„	250,3

Aus den Mutterlaugen ließ sich die in Lösung verbliebene Säure als ziegelrotes, in Wasser nahezu unlösliches innerkomplexes Ferro-Salz fällen, das sich mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) leicht zerlegen ließ. Ausbeute 53 g, d. s. 70% d. Th.

Die Säure liefert mit Kupfersalzen einen blauvioletten Niederschlag. Das Natriumsalz bildet getrocknet ein farbloses, nicht hygroskopisches Pulver. 5,5 g des Salzes sind in 5 ccm Wasser von Raumtemperatur klar löslich.

Das Jod ist als β-ständiges Halogen sehr fest gebunden. So wurde weder beim Kochen mit 10%iger Lauge, noch bei tagelangem Erhitzen mit einer wäßrig-salpetersauren Lösung von Silbernitrat im Einschlußrohr bei 100° Jod in anorganischer Form abgespalten. Hingegen wird beim Kochen mit Thionylchlorid allmählich elementares Jod abgespalten, rasch beim Versuch das entstandene Chlorid i. V. zu destillieren. Beim Kochen mit Ferrohydroxyd in alkalischer Suspension ist das Auftreten von Jodion zu beobachten.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Säure glatt Kohlendioxyd ab unter Bildung des bereits bekannten 3-Jod-pyridins[1]) (Schmp. 50—51°, i. V. sublimiert).

3,5-Dichlor-pyridin-4-carbonsäure

1 g Tetrachlor-isonicotinsäure-chlorid[2]) wurde mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure unter Rückfluß gekocht bis das ölig geschmolzene Chlorid gelöst war (3 Stunden). Das freiwerdende Jod wurde durch roten Phosphor gebunden. Nach dem Abdestillieren der Jodwasserstoffsäure i. V. wurde der Rückstand in 100 ccm heißem Wasser aufgenommen, vom Phosphor abfiltriert und bis zur Krystallisation eingeengt. Durch Sublimation i. V. gereinigt schmolz die Substanz bei 223—224°. Ausbeute etwa 0,5 g. Die Substanz ist mit der von H. Meyer und R. Graf[3]) durch Chlorierung von Isonicotinsäure mittels Thionylchlorid im Druckrohr erhaltenen 3,5-Dichlor-isonicotinsäure identisch.

0,0909 g Subst.: 0,1341 g AgCl.

$C_6H_3O_2NCl_2$ Ber. Cl 36,94 Gef. Cl 36,50

[1]) E.P. 259977; Chem. Zentralbl. **1927**, II, 1622.

[2]) W. J. Sell u. F. W. Dootson, Journ. chem. Soc., London **71**, 1077 (1897).

[3]) a. a. O.

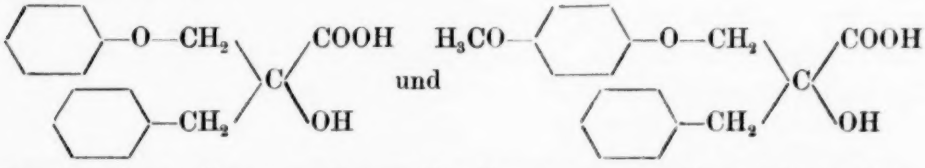
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Über α-Oxyisobuttersäuren

Von **P. Pfeiffer** und **A. Diebold**

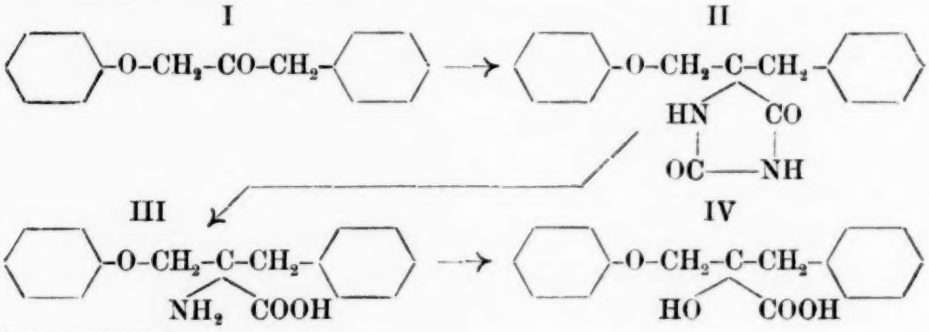
(Eingegangen am 21. Dezember 1936)

Im folgenden werden die beiden substituierten α-Oxyisobuttersäuren



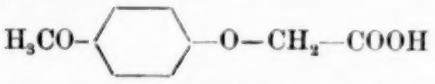
beschrieben, die zu weiteren Synthesen verwandt werden sollen.

Bei der Darstellung der ersteren Säure geht man vom 1-Phenoxy-3-phenylaceton I aus, das durch eine Arbeit von P. Pfeiffer und J. Willems bekannt geworden ist[1]). Dieses Keton wird in das Hydantoin II übergeführt, welches beim Verseifen mit Alkali die α-Aminosäure III gibt; sie wurde durch ihr Benzoylderivat (Schmp. 163,5) und ihr violettes Kupfersalz näher charakterisiert. Wird nun die α-Aminosäure in der Wärme mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht recht glatt die gesuchte α-Oxysäure IV. Sie bildet farblose Blättchen vom Schmp. 127—130°; ihr Methylester schmilzt bei 65—66°, ihr Acetylderivat bei 146°.

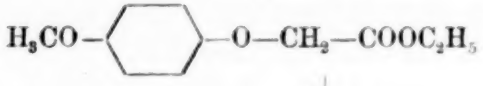


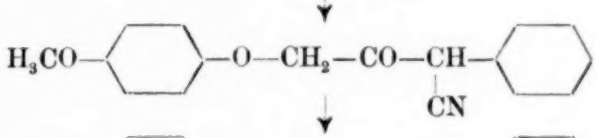
[1]) Ber. **62**, 1249 (1929).

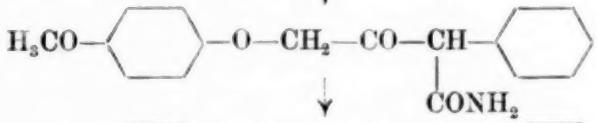
Zur Gewinnung der methoxylhaltigen α-Oxysäure geht man von der p-Methoxy-phenoxy-essigsäure

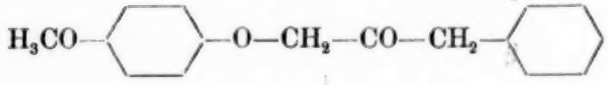


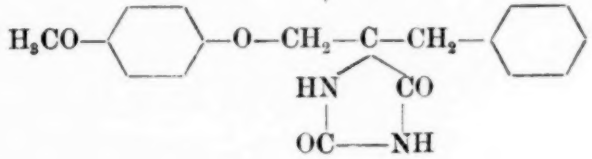
aus[1]) und führt sie in den Äthylester V über; den Äthylester kondensiert man mit Benzylcyanid zu der Verbindung VI (farblose Blättchen vom Schmp. 106—107°), welche mit konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in das Säureamid VII (farblose Nadeln vom Schmp. 158°) übergeht. Aus dem Säureamid entsteht beim Kochen mit 8%iger Salzsäure das Methoxy-phenoxy-phenylaceton VIII. Es krystallisiert in langen, weichen Nadeln vom Schmp. 48,5—49° und gibt mit Hydroxylamin ein Oxim vom Schmp. 69—70°, mit Amylnitrat einen Isonitrosokörper vom Zersetzungsp. 189°. Über das Hydantoin IX läßt sich das Keton in die α-Aminosäure X verwandeln, deren Acetylderivat bei 198,5° schmilzt. Salpetrige Säure führt die Aminosäure in die gesuchte α-Oxysäure XI vom Schmp. 135,5° über:

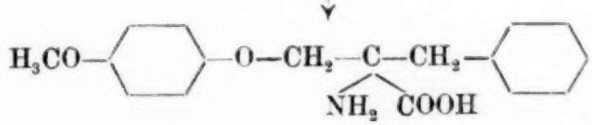
V 

VI 

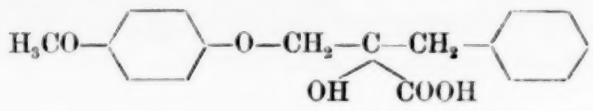
VII 

VIII 

IX 

X 

[1]) Fr. Koelsch, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 304 (1931).

XI 

Versuchsteil

I. β-Phenoxy-β′-phenyl-α-oxyisobuttersäure

1. 5-Phenoxymethyl-5-phenylmethylhydantoin (II)

Man bringt 2,7 g 1-Phenoxy-3-phenylaceton[1]), 1,5 g Ammoncarbonat, 5 ccm Äthylalkohol, 5 ccm Wasser und 0,8 g Cyankalium in einen eisernen Autoklaven und leitet aus einer Bombe solange Kohlendioxyd ein, bis der Druck 12 Atm. anzeigt[2]). Dann erhitzt man in einem Ölbad 3 Stunden lang auf 120°, läßt erkalten, holt das Reaktionsgemisch mit verdünnter Natronlauge aus dem Autoklaven heraus, kocht etwa 15 Minuten und filtriert von den Verunreinigungen ab. Durch Ausschütteln mit Äther gewinnt man das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt zurück. Durch Zusatz von konz. Salzsäure zur wäßrig-alkalischen Lösung scheidet sich ein gelblich-weißer Niederschlag aus, den man auf Ton trocknet und 2-mal aus siedendem Äthylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Lange, fast farblose Prismen vom Schmp. 196°. Ausbeute 2,5 g. Löslich in Kalilauge, unlöslich in wäßrigen Mineralsäuren.

3,424 mg Subst.: 0,277 ccm N (24°, 766 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,37

2. β-Phenoxy-β′-phenyl-α-aminoisobuttersäure (III)

Man kocht 1,65 g „Hydantoin“ 18 Stunden lang am Rückfluß mit 30 ccm 25%iger Kalilauge, läßt erkalten, verdünnt mit Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat in der Siedehitze mit konz. Salzsäure. Abscheidung farbloser Nädelchen, die man über Natronkalk im Vakuumexsiccator trocknet. Schmp. 214 bis 218°. Es liegt ein Hydrochlorid der Aminosäure mit $^1/_2$ Mol. HCl vor.

3,373 mg Subst.: 0,229 mg Cl. — 8,636 mg Subst.: 0,357 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$, $^1/_2$ HCl Ber. Cl 6,39 N 4,84 Gef. Cl 6,79 N 4,88

[1]) P. Pfeiffer u. J. Willems, Ber. 62, 1249 (1929).

[2]) Der Ansatz entspricht einer Angabe von H. Bergs zur Darstellung von Hydantoinen.

Zur Gewinnung der freien Aminosäure leitet man über 3 g des salzsauren Salzes solange Wasserdampf, bis in der Vorlage keine Chlorionen mehr nachzuweisen sind. Dann wird die Aminosäure abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Kryställchen vom Schmp. 208—210° u. Zers. Ausbeute 2.8 g.

4,810 mg Subst.: 12,465 mg CO_2, 2,70 mg H_2O. — 6,340 mg Subst.: 0,292 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$	Ber.	C 70,84	H 6,31	N 5,17
	Gef.	„ 70,68	„ 6,28	„ 5,29

Zur Darstellung des Kupfersalzes löst man die Aminosäure in wenig Eisessig, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und gibt einen Überschuß an Kupferacetat in wäßriger Lösung hinzu. Hellviolette Fällung, die mit Eisessig, Äther und Wasser gewaschen und bei 110—120° getrocknet wird. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch unlöslich in siedendem Isobutylalkohol, Nitrobenzol, Pyridin und Chinolin.

13,950 mg Subst.: 1,826 mg CuO.

$(C_{16}H_{16}O_3N)_2Cu$	Ber.	Cu 10,53	Gef.	Cu 10,46

Zur Gewinnung des Benzoylderivats löst man 0,3 g Aminosäure in 15 g 20%iger Kalilauge, gibt in 4 Portionen 2 g Benzoylchlorid hinzu und schüttelt jedesmal solange um, bis der Geruch nach Säurechlorid verschwunden ist; die Temperatur darf nicht über 25° steigen, die Reaktionsflüssigkeit muß stets alkalisch bleiben. Man filtriert, säuert das Filtrat an und läßt es über Nacht stehen. Dann saugt man das Reaktionsprodukt ab und befreit es von beigemengter Benzoesäure durch Auskochen mit Wasser. Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Benzol. Schöne, farblose, quaderförmige Krystalle vom Schmp. 163,5°; Ausbeute 0,19 g.

5,079 mg Subst.: 13,750 mg CO_2, 2,580 mg H_2O.

$C_{23}H_{21}O_4N$	Ber.	C 73,57	H 5,64	Gef. C 73,83	H 5,68

3. β-Phenoxy-β′-phenyl-α-oxyisobuttersäure (IV)

Man löst 1 g Aminosäure unter Erwärmen in 10 ccm Wasser + 10 ccm konz. Salzsäure und fügt tropfenweise eine Lösung von 0,23 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser hinzu, worauf sich

unter Stickstoffentwicklung braune Öltröpfchen abscheiden. Dann erwärmt man bis zum Sieden, läßt über Nacht stehen und filtriert das krystallinisch gewordene Reaktionsprodukt ab. Aus Benzol umkrystallisiert: Farblose, feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 127—130°. Ausbeute 0,7 g. Die Substanz ist stickstofffrei.

4,450 mg Subst.: 11,545 mg CO_2, 2,230 mg H_2O.

$C_{16}H_{16}O_4$ Ber. C 70,58 H 5,90 Gef. C 70,70 H 5,61

Methylester der Oxysäure. Man leitet in eine Lösung von 0,2 g der Säure in 100 ccm Methanol 4 Stunden lang unter Eiskühlung Chlorwasserstoff ein, erwärmt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser und läßt über Nacht stehen. Abscheidung des Methylesters in farblosen, sternförmig gruppierten Nädelchen, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 65—66°; Ausbeute 0,15 g.

4,849 mg Subst.: 12,655 mg CO_2, 2,790 mg H_2O.

$C_{17}H_{18}O_4$ Ber. C 71,33 H 6,30 Gef. C 71,18 H 6,44

Acetylderivat der Oxysäure. Man erhitzt eine Lösung von 0,25 g der Säure in 2,5 g Essigsäureanhydrid nach Zusatz von 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde lang zum Sieden, dunstet das überschüssige Essigsäureanhydrid möglichst vollständig i. V. ab, versetzt den Rückstand mit wenig Wasser und erwärmt das Ganze $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbad. Auf Zusatz von viel Wasser zu dem Reaktionsgemisch (bei gewöhnlicher Temperatur) scheidet sich das Acetylderivat in krystalliner Form ab. Aus Benzol mit Ligroin umgefällt: Farblose Nadeln vom Schmp. 146°. Ausbeute 0,23 g.

5,139 mg Subst.: 12,790 mg CO_2, 2,740 mg H_2O.

$C_{18}H_{18}O_5$ Ber. C 68,76 H 5,78 Gef. C 68,83 H 5,97

II. β(p-Methoxy-phenoxy)-β'-phenyl-α-oxyisobuttersäure

1. p-Methoxy-phenoxy-essigsäureäthylester (V)

Man leitet in die Lösung von 120 g der zugehörigen Säure[1]) in 350 ccm Alkohol bis zur Sättigung trocknen Chlorwasserstoff ein, erwärmt unter stetem Einleiten von Chlorwasserstoff noch 3 Stunden auf dem Wasserbad, läßt erkalten und gießt den

[1]) Darstellung der Säure vgl. Fr. Koelsch, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 304 (1931).

Kolbeninhalt in die 3- bis 4-fache Menge Eiswasser, wobei sich der Ester als schweres dunkles Öl am Boden des Gefäßes abscheidet. Man nimmt mit Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung mit wäßrigem Bicarbonat, dann mit verdünnter Natronlauge, schließlich mit Wasser aus und trocknet sie über wasserfreiem Natriumsulfat. Dann dampft man den Äther ab und destilliert den Rückstand i. V. Der Ester siedet bei einem Druck von 17 mm bei 174° und bildet ein farbloses, fast geruchloses Öl. Ausbeute 83—87 g.

0,0490 g Subst.: 0,1122 g CO_2, 0,0288 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_4$ Ber. C 62,86 H 6,72 Gef. C 62,44 H 6,56

2. 1(p-Methoxy-phenoxy)-3-phenyl-3-cyanaceton (VI)

Man stellt sich in einem Schliffkolben mit aufgesetztem Kühler und Chlorcalciumrohr eine Natriumalkoholatlösung aus 6,4 g Natrium und 65 g absolutem Alkohol her und gibt zu der noch warmen Reaktionsflüssigkeit in kleinen Portionen ein Gemisch von 58,8 g des unter 1. beschriebenen Esters und 65,5 g Benzylcyanid, der vorher frisch destilliert worden ist. Es bildet sich sofort ein hellrosa gefärbtes Produkt, das allmählich erstarrt. Nun wird das Ganze noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, mit 150 ccm Wasser versetzt, ausgeäthert und die wäßrige Schicht mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Es scheidet sich ein gelb-orange gefärbtes Öl ab, das nach dem Abdampfen des in der Reaktionsflüssigkeit gelösten Alkohols und Äthers zu schönen Krystallen erstarrt, die durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung umkrystallisiert werden. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 106—107°. Ausbeute bis 84% d. Th. Mit konz. Schwefelsäure tritt intensiv gelbe Halochromie auf, die bei schwachem Erwärmen nach Rot umschlägt.

4,792 mg Subst.: 12,725 mg CO_2, 2,340 mg H_2O. — 4,619 mg Subst.: 0,193 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N$	Ber.	C 72,59	H 5,38	N 4,98
	Gef.	„ 72,42	„ 5,46	„ 4,87

3. 1(p-Methoxy-phenoxy)-3-phenylaceton-3-carbonsäureamid (VII)

Man löst 50 g des Nitrils 2 unter Erwärmen in 300 ccm Eisessig und gibt 150 ccm rauchende Salzsäure hinzu. Das

Nitril fällt zum Teil wieder aus. Nun leitet man bei gewöhnlicher Temperatur 2—3 Stunden lang Chlorwasserstoff ein und läßt den Kolben verschlossen stehen. Sobald eine klare Lösung entstanden ist, verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, saugt den fein krystallinen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Äthylalkohol um. Schöne, farblose Nadeln, die bei 158° schmelzen. Ausbeute 41 g. Konz. Schwefelsäure gibt schwach gelbe Halochromie.

5,037 mg Subst.: 12,560 mg CO_2, 2,620 mg H_2O. — 5,506 mg Subst.: 0,2156 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N$	Ber.	C 68,22	H 5,72	N 4,68
	Gef.	„ 68,01	„ 5,82	„ 4,56

4. 1(p-Methoxy-phenoxy)-3-phenyl-aceton (VIII)

Man kocht in einem Schliffkolben mit langem Kühler 40 g Säureamid 10 Stunden lang mit 400 ccm 8%iger Salzsäure (größere oder kleinere Konzentrationen an HCl verschlechtern die Ausbeute). Hierbei wird das Amid unter starker Gasentwicklung zunächst zähflüssig und geht schließlich in ein klares, hellbraunes Öl über. Nun läßt man erkalten, kocht mit Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung 2-mal mit 1 n-Natriumbicarbonatlösung, dann mit verdünnter Natronlauge und schließlich mit Wasser gut aus, und trocknet die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein hellbraunes Öl, das nach dem Erstarren aus Alkohol umkrystallisiert wird. Das Öl läßt sich auch durch Vakuumdestillation reinigen (Sdp. 210—216° bei 12 mm). Lange, weiche Nadeln, die bei 48,5—49,0° schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit orange-roter Farbe.

4,788 mg Subst.: 13,160 mg CO_2, 2,710 mg H_2O.

$C_{16}H_{16}O_3$	Ber.	C 74,98	H 6,33	Gef. C 74,96	H 6,28

Oxim. Wird aus dem Keton in der üblichen Weise mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat erhalten. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose Nädelchen vom Schmp. 69—70°.

5,810 mg Subst.: 0,263 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$	Ber.	N 5,17	Gef. N 5,14

Semicarbazon. Darstellung aus dem Keton mit salzsaurem Semicarbazid und wasserfreiem Natriumacetat. Aus

Methylalkohol umkrystallisiert: Kleine, farblose Nädelchen vom Schmp. 143°.

1,584 mg Subst.: 0,190 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N_3$ Ber. N 13,42 Gef. N 13,61

Isonitrosokörper. Man löst 4,5 g Keton unter schwachem Erwärmen in 15 ccm absolutem Alkohol, versetzt mit 2,5 g frisch destilliertem Amylnitrit, kühlt auf 10° ab (teilweise Abscheidung des Ketons) und fügt in kleinen Portionen unter äußerer Kühlung Kaliumäthylat (1 g Kalium gelöst in 15 ccm absolutem Alkohol) hinzu. Dann schüttelt man gut um und läßt das Ganze einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das Reaktionsgemisch erstarrt bald zu dem orangefarbenen Kaliumsalz der Isonitrosoverbindung. Da sich der Niederschlag schlecht filtrieren läßt, so gibt man etwas Wasser hinzu, säuert die dunkelrote Lösung mit verdünnter Essigsäure an und trocknet den entstandenen weißen Niederschlag auf Ton. Zur Entfernung von beigemischtem Ausgangskörper zieht man das Rohprodukt mit siedendem Äther aus, wäscht mit Äther nach, trocknet und krystallisiert aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol (1 : 1) um. Schneeflockenähnliche Krystalle, die bei 189° u. Zers. schmelzen. Ausbeute etwa 75% d. Th. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe.

48,13 mg Subst.: 2,00 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$ Ber. N 4,91 Gef. N 4,76

5. 5(p-Methoxy-phenoxy)methyl-5-phenylmethyl-hydantoin (IX)

Man erhitzt ein Gemisch von 4,2 g Keton, 3,2 g Cyankalium und 12,8 g Ammoncarbonat, aufgesohlämmt in 40 ccm 40%-igem Alkohol, 3 Stunden lang im Autoklaven auf 100°, wobei der Druck auf 8—9 Atm. steigt. Dann löst man das Reaktionsprodukt unter Erwärmen in Natronlauge, filtriert heiß und säuert das Filtrat mit Salzsäure an. Nach 2-stündigem Stehen filtriert man den grünlich-blau gefärbten Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Alkohol mit Tierkohle um. Farblose Nadeln vom Schmp. 189,5°. Ausbeute 5 g. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Pyridin und Eisessig, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Chloroform.

Das Hydantoin läßt sich auch ohne Verwendung eines Autoklaven darstellen, doch ist die Ausbeute dann weit geringer.

4,873, 35,78 mg Subst.: 11,865, 86,85 mg CO_2, 2,450, 17,88 mg H_2O. — 6,012, 30,45 mg Subst.: 0,444 (22°, 758 mm), 2,28 (21°, 754 mm) ccm N.

$C_{18}H_{18}O_4N_2$	Ber. C 66,23	H 5,56	N 8,59
	Gef. „ 66,40, 66,20	„ 5,63, 5,59	„ 8,52, 8,63

6. β(p-Methoxyphenoxy)-β′-phenyl-α-amino-isobuttersäure (X)

Man kocht 5 g „Hydantoin" 50 Stunden lang in einem Jenaer Schliffkolben am Rückfluß mit 80 ccm 40%iger Kalilauge. Durch Zusatz von 4 ccm Alkohol läßt sich ein übermäßig starkes Stoßen der Flüssigkeit vermeiden. Bei Verwendung von alkoholischem Kali oder rauchender Salzsäure im Bombenrohr ist die Ausbeute bedeutend geringer. Nach Beendigung des Versuchs säuert man mit konz. Salzsäure an, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, pulverisiert den Rückstand und soxhletiert ihn mit abs. Alkohol. Es bleibt dann das gebildete Kochsalz zurück, während das unveränderte Hydantoin und die Aminosäure in Lösung gehen. Man dampft den alkoholischen Auszug ein und pulverisiert den Rückstand aufs neue. Nun erwärmt man ihn 5 Min. lang mit 40—50 ccm Nitrobenzol auf 65° und filtriert heiß. Das Hydantoin geht so in Lösung, während die Aminosäure ungelöst zurückbleibt. Man saugt ab, verdrängt das anhaftende Nitrobenzol durch Äther, löst die rohe Aminosäure in siedendem, wäßrigem Ammoniak, filtriert heiß, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, erhitzt noch 5 Minuten zum Sieden und läßt 6 Stunden in Eiswasser stehen. Die Aminosäure scheidet sich dann in krystallinischer Form ab. Wenn notwendig, wiederholt man die Behandlung mit Nitrobenzol noch einmal. Ausbeute an Aminosäure 1,3 g, an zurückgewonnenem Hydantoin 2,1 g.

Will man die Aminosäure in ganz analysenreiner Form haben, so muß sie noch etwa 10-mal aus wäßrigem Methylalkohol 1 : 1 umkrystallisiert oder aber über ihr Acetylderivat gereinigt werden. Schmelzpunkt der reinen Aminosäure 218° u. Zers. Farblose Blättchen, die in Kalilauge und in Eisessig löslich sind, aber fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe.

4,594 mg Subst.: 11,370 mg CO_2, 2,640 mg H_2O. — 4,959 mg Subst. (getr. bei 80° im Hochvakuum): 12,275 mg CO_2, 2,940 mg H_2O. — 7,292, 3,187 mg Subst.: 0,294 (22°, 759 mm), 0,127 (20°, 776 mm) ccm N.

$C_{17}H_{19}O_4N$	Ber. C 67,74	H 6,36	N 4,65
	Gef. „ 67,50, 67,51	„ 6,43, 6,63	„ 4,66, 4,74

Kupfersalz. Man löst die Aminosäure unter Erwärmen in Eisessig, verdünnt mit etwas Wasser und setzt die berechnete Menge Kupferacetat hinzu. Das Kupfersalz scheidet sich sofort in quantitativer Ausbeute aus. Violettfarbener Niederschlag, der zur Analyse bei 110° getrocknet wird. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

12,866 mg Subst.: 1,526 mg CuO.

$(C_{17}H_{18}O_4N)_2Cu$ Ber. Cu 9,58 Gef. Cu 9,47

Acetylderivat. Man erhitzt 0,5 g Aminosäure mit 0,5 g Natriumacetat und 8 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Drahtnetz am Steigrohr zum Sieden. Dann läßt man erkalten, gießt das Reaktionsgemisch in die dreifache Menge Wasser und läßt so lange stehen, bis der entstandene Niederschlag krystallin geworden ist. Umkrystallisieren des Rohprodukts aus einem Gemisch von Wasser und Aceton oder aus wäßrigem Äthylalkohol. Ausbeute etwa 80% d. Th. Kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 198,5°, die sich beim Schmelzen nicht zersetzen und gut in Aceton löslich sind.

4,961 mg Subst.: 12,050 mg CO_2, 2,730 mg H_2O. — 3,649 mg Subst.: 0,131 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{19}H_{21}O_5N$	Ber. C 66,44	H 6,17	N 4,08
	Gef. „ 66,24	„ 6,16	„ 4,07

7. β(p-Methoxyphenoxy)-β′-phenyl-α-oxy-isobuttersäure (XI)

Man löst 0,5 g Aminosäure in der Siedehitze in etwa 15 ccm verdünnter Salzsäure und gibt tropfenweise die siedende Lösung von 0,17 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser hinzu. Es scheidet sich ein braun-rotes Öl ab, das man nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches ausäthert. Die ätherische Lösung schüttelt man mehrfach mit Wasser aus und trocknet sie über wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, das man in Benzol aufnimmt. Versetzt man nun die Benzollösung in der Siedehitze bis zur

bleibenden Trübung mit Ligroin, so scheidet sich im Verlauf mehrerer Tage die Oxysäure ziemlich rein in amorpher Form aus. Um die Säure krystallin zu erhalten, schlämmt man sie in Wasser auf und läßt zur Aufschlämmung in der Siedehitze so lange Alkohol tropfen, bis sich alles gelöst hat. Die Säure krystallisiert dann beim Erkalten in kleinen, farblosen Sternchen vom Schmp. 135,5° aus. Ausbeute etwa 35% d. Th. Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol und Äther, kaum löslich in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die in der Wärme in gelb-grün umschlägt.

5,121 mg Subst.: 12,680 mg CO_2, 2,82 mg H_2O.

$C_{17}H_{18}O_5$ Ber. C 67,52 H 6,00 Gef. C 67,53 H 6,16

Bonn, Chemisches Institut, im Dezember 1936.

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag

Alte und neue Harnstoffabkömmlinge und ihre Aufnahme durch Cellulose

Von **Kurt Brass***), **Fritz Oppelt** und **Armin Weichert**

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 31. Dezember 1936)

Im Bereich der direkt ziehenden Baumwollazofarbstoffe ist bekanntlich eine Gruppe der Abkömmlinge der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure oder J-Säure besonders gekennzeichnet. Das wesentliche Merkmal dieser Farbstoffe ist in allen Fällen die Mitbeteiligung des Harnstoffrestes (I), oder der Säureamidgruppe (II), oder des Thiazolrings (III) an ihrem Aufbau. Dementsprechend lassen sich diese wertvollsten J-Säure-Farbstoffe in 3 Gruppen einreihen, und zwar die Gruppen Benzoechtscharlach (I)[1], Rosanthren (II)[2] und Diazobrillantscharlach (III)[3]. Es hängt nun von der jeweiligen Anschauung ab, welchem Bestandteil der Konstitution man den Vorzug einräumen will für die Begründung der Eigenschaft aller dieser Farbstoffe,

*) Zugleich 7. Mitteilung von K. Brass, Untersuchungen über das Zustandekommen von Färbungen (6. Mitteilung vgl. K. Brass u. O. Gronych, Kolloid-Ztschr. **78**, 51 1937).

[1]) D.R.P. 122904 vom 16. 11. 1899, 126133 vom 13. 12. 1899, 132511 vom 11. 5. 1900 u. 133466 vom 22. 5. 1900 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 6, 954, 956—958 (1900—1902).

[2]) D.R.P. 151017 vom 25. 5. 1902, der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 7, 439 (1902—1904).

[3]) D.R.P. 165126 vom 14. 5. 1904 u. 166903 vom 2. 6. 1904, der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 8, 186 u. 695 (1905—1907).

von der Baumwolle adsorptiv aufgenommen zu werden. Denn diese Eigenschaft kann auch auf eines dieser Merkmale (Harnstoffrest, Säureamidgruppe, Thiazolring) allein zurückgeführt werden, wie es die Leukoverbindungen gewisser Küpenfarbstoffe[4], sowie verschiedene von p,p'-Diamino-diphenylharnstoff abgeleitete Azofarbstoffe, ferner die Arylide der 2,3-Oxynaphthoesäure[5] und die Abkömmlinge von Dehydrothio-p-toluidin[6] u. a. beweisen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Fragen, die die Aufnahme der Farbstoffe der J-Säuregruppe von der Art I durch Baumwollcellulose betreffen. Es ist zunächst versucht worden, die Bedeutung der Anwesenheit des Harnstoffrestes einerseits und der J-Säurekonstitution andererseits zu überprüfen durch Vergleich der Aufnahme von J-Säure und der Aufnahme ihres Harnstoffs. Aus wäßriger Lösung wurden die Natriumsalze dieser beiden Verbindungen von Cellulose (Viscose) aufgenommen. Den Verlauf der Aufnahme ersieht man aus den Tab. 1a und 1b, sowie aus der Fig. 1. Darin bedeutet:

c Anfangskonzentration in Millimol (g) in 100 ccm

$c-x$ Endkonzentration in Millimol in 100 ccm

x von 5 g Cellulose aufgenommene Menge in Millimol nach eingetretenem Gleichgewicht

c_1 die von 100 g Cellulose aufgenommene Menge in Millimol

Q Teilungskoeffizient, d. i. Quotient aus c_1 und $c-x$

Tabelle 1a

Natriumsalz der J-Säure. $t = 23°$

c	$c-x$	x	c_1	Q
1,3640	1,3119	0,0521	1,042	0,794
2,7280	2,6245	0,1035	2,070	0,789
5,4561	5,2497	0,2064	4,128	0,786
8,1841	7,8654	0,3187	6,374	0,810
10,9122	10,5481	0,3641	7,282	0,690 *)

*) Mittel = 0,795

[4] K. Brass u. G. Torinus, Kolloid-Ztschr. **45**, 256 (1928).

[5] W. Christ, Textilber. **11**, 447 (1930); vgl. auch J. Rath, Textilber. **4**, 425 (1923).

[6] P. Ruggli u. S. M. Pestalozzi, Helv. chim. Acta **9**, 364 (1926).

Tabelle 1b

Natriumsalz des Harnstoffs der J-Säure
$\log k = -0{,}593$, $n = 0{,}847$, $t = 23°$

$c-x$	x beobachtet	x berechnet
0,6579	0,0860	0,0883
1,3224	0,1654	0,1592
2,6792	0,2964	0,2871
4,0707	0,3927	0,4074
6,9594	0,4796	0,6427

Zahlen und Kurve zeigen, daß bei der Aufnahme der J-Säure sich ein Lösungsgleichgewicht einstellt, für das bis zu der Endkonzentration von etwa 10 Millimol in 100 ccm der Teilungskoeffizient $Q = 0{,}795$. Gesättigt erscheint die Cellulose mit etwa 7,3 Millimol Natriumsalz in Gramm auf 100 g Cellulose. Das entspricht der aufgenommenen Menge von 1,90% Natriumsalz vom Gewicht der angewandten Cellulose.

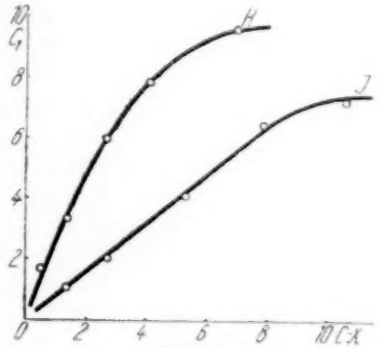


Fig. 1

Weiterhin zeigte sich, daß der Harnstoff der J-Säure von der Cellulose adsorbiert und daß von ihm unter vergleichbaren Bedingungen viel mehr aufgenommen wird als von der J-Säure. Von einem Sättigungswert läßt sich zwar in diesem Falle kaum sprechen; wenn man aber den letzten Punkt der Kurve als nicht weit vom Sättigungsgrad entfernt betrachtet, so entspricht dieser einer aufgenommenen Menge von etwa 9,6 Millimol = 5,26% Harnstoff.

Es sind ferner verglichen worden die Aufnahme des bekannten Isomeren der J-Säure, der 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure (γ-Säure) und jene ihres Harnstoffs. Dabei ergab sich, daß diese beiden Stoffe in der gleichen Weise und fast in genau gleicher Menge wie ihre Isomeren aus wäßriger Lösung von Viscose aufgenommen werden. Die Tab. 2a und 2b sowie die Fig. 2 lassen den Verlauf der Aufnahme erkennen.

Für das bei der Aufnahme des Natriumsalzes der γ-Säure sich einstellende Lösungsgleichgewicht beträgt $Q = 0{,}76$, und Sättigung tritt ein bei etwa 7,9 Millimol, was einer Aufnahme

Tabelle 2a

Natriumsalz der γ-Säure. $t = 23°$

c	$c-x$	x	c_1	Q
1,4645	1,4093	0,0552	1,104	0,783
2,9290	2,8181	0,1109	2,218	0,787
5,8580	5,6485	0,2095	4,190	0,742
8,7870	8,4813	0,3057	6,114	0,721
11,7160	11,3780	0,3380	7,760	0,682 *)

*) Mittel = 0,758

Tabelle 2b

Natriumsalz des Harnstoffs der γ-Säure
$\log k = -0{,}562$, $n = 0{,}815$, $t = 23°$

$c-x$	x beobachtet	x berechnet
0,6257	0,0750	0,0795
1,2381	0,1432	0,1390
2,5177	0,2450	0,2483
3,7913	0,3528	0,3475
6,4285	0,4783	0,5284

von 2,06% entspricht. Die Adsorption des entsprechenden Harnstoffs, in der gleichen Weise ermittelt wie oben, entspricht einer Menge von etwa 9,5 Millimol = 5,20%.

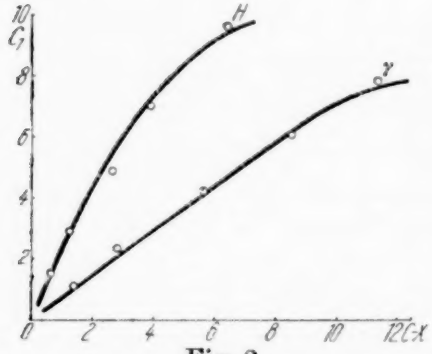


Fig. 2

Durch diese Versuchsreihen gewinnen wir zum erstenmal einen zahlenmäßigen Einblick in den Vorgang der Aufnahme der J-Säure und in den Verlauf dieser Aufnahme. Wenn andere Verfasser der Ansicht sind[7]), daß die J-Säure der pflanzlichen Faser gegenüber nur schwach substantiv sei, so können wir jetzt sagen, daß die Aufnahme der J-Säure durch einen Lösungsvorgang eingeleitet wird und daß die Faser dabei (technisch gesprochen) bis zu 1,90% ihres Gewichtes an J-Säure aufnimmt. Das ist eine nicht unbedeu-

[7]) M. Battegay u. A. Wolff, Bull. Soc. chim. France 33, 1481 (1923); vgl. dagegen G. Kränzlein, Werden, Sein und Vergehen, Suttgart 1935, Seite 47.

tende Menge, wenn man an die bei substantiven Färbungen aufgenommenen Farbstoffmengen (um 1,5 %) denkt. Daneben konnten die gleichen Verhältnisse für die Aufnahme der isomeren γ-Säure aufgedeckt und dadurch die Versuche mit der J-Säure bestätigt werden.

Noch wichtiger aber erscheinen die Ergebnisse hinsichtlich der Aufnahme der Harnstoffe dieser Säuren: Die Cellulosefaser nimmt von ihnen mehr wie das Doppelte (über 5 %) jener Menge auf, die sie von der entsprechenden Säure aufnimmt; die Aufnahme erweist sich, zum Unterschied von den bei der Aufnahme der J-Säure (γ-Säure) sich einstellenden Lösungsgleichgewichten, als Adsorption. Auch darin kann eine erstmalige Feststellung erblickt werden, das ist die durch Versuche belegte Tatsache, daß die Einführung der Säureamidgruppe, bzw. des Harnstoffrestes, die Substantivität der derart in ihrem Bau veränderten organischen Verbindung bedeutend erhöht. Dabei bleibe dahingestellt, ob diese Erhöhung mit der Betätigung starker Assoziations- und Nebenvalenzkräfte der Säureamidgruppe[8]), oder mit den jüngsten Ansichten von E. Schirm[9]) bzw. von H. Krzikalla und B. Eistert[10]) — Herausbildung eines vielgliedrigen Systems konjugierter Doppelbindungen — zu erklären ist.

Will man schließlich noch untersuchen, inwieweit die Molekülvergrößerung die Substantivität beeinflußt, so ist es am besten, aus den Fig. 1 und 2 den sogenannten Adsorptionswert abzulesen, d. i. die von 1 g Substrat bei einer Endkonzentration von 1 Millimol (in 100 ccm) aufgenommene Menge. Die folgenden Zahlen geben ihn an:

J-Säure	0,8	γ-Säure	0,75
Harnstoff der J-Säure .	2,6	Harnstoff der γ-Säure .	2,3

Man sieht also, beim Vergleich dieser Zahlen, daß in dieser Endkonzentration von den Harnstoffen sogar mehr als das 3-fache aufgenommen wird, als von ihren Säuren. Es ist fraglich, ob man dieses verhältnismäßig große Ansteigen der aufgenommenen Menge nur auf die Molekülvergrößerung zurückführen kann.

---

[8]) K. H. Meyer, Textilber. **9**, 573 (1928).
[9]) Dies. Journ. (2) **143**, 50 (1935).
[10]) Dies. Journ. (2) **144**, 69 (1935).

Nach diesen Feststellungen erschien es wünschenswert, zu ähnlichen, aber einfacher gebauten Verbindungen überzugehen und ihr Verhalten der Cellulose gegenüber zu untersuchen. Die an den Beispielen der J-Säure bzw. der γ-Säure bewiesene Tatsache der ihre Substantivität steigernden Einführung des Harnstoffrestes sollte demnach an den folgenden Verbindungen geprüft werden:

1. Sulfanilsäure
2. Oxoharnstoff der Sulfanilsäure
3. Thioharnstoff „ „
4. Naphthionsäure
5. Oxoharnstoff der Naphthionsäure
6. Thioharnstoff „ „

Die Einbeziehung der Thioharnstoffe erfolgte aus dem Grunde, weil ein Vergleich der Abkömmlinge des gewöhnlichen Harnstoffs mit denjenigen des Thioharnstoffs von besonderem Interesse ist, und weil ferner die Anschauung herrscht, daß die wertvolle Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle direkt zu färben, den Farbstoffderivaten des Thioharnstoffs in noch höherem Maße zukommt, als denjenigen des Oxoharnstoffs[11]).

Die Aufnahmeversuche mit den genannten 6 Verbindungen führten wir in der gleichen Weise durch wie die Versuche, über die oben berichtet wurde. Überraschenderweise ist jedoch keine von diesen Verbindungen von Cellulose aufgenommen worden. Eine Begründung dieses unerwarteten Verhaltens läßt sich kaum geben, ohne Annahmen zu machen, für die noch keinerlei Beweise vorliegen. Jedenfalls muß man in dem Ausbleiben der Substantivität in diesen einfachen 6 Fällen einen Beweis dafür erkennen, daß nicht eine Hypothese allein die Substantivität von organischen Verbindungen und von Farbstoffen zu erklären vermag, sondern daß eine Vielzahl von Umständen und deren Zusammenwirken die Substantivität bewirken. Das Hauptmerkmal substantiver Verbindungen aber wird immer ihre chemische Konstitution bleiben, die die erwähnten Umstände hervorruft und mitbeeinflußt.

Von den 6 Verbindungen, die den letzten Versuchen zugrunde lagen, mußten 2, 3 und 6 synthetisiert werden, da diese bis jetzt unbekannt waren. Darüber wird im folgenden kurz berichtet.

Für die Herstellung des neuen Harnstoffs der Sulfanilsäure (N,N'-Diphenylharnstoff-p,p'-disulfosäure) konnte die für

[11]) Vgl. D.R.P. 126133 in Anm. 1.

die Herstellung des Harnstoffs der Naphthionsäure beschriebene Methode mittels Phosgen[12]) mit Erfolg angewendet und von dem reinen Natriumsalz dieses Harnstoffs 34% d. Th. gewonnen werden. Bucherer erhielt von dem Natriumsalz des Harnstoffs der Naphthionsäure 41%.

Für die Gewinnung des Thioharnstoffs der Sulfanilsäure (N,N'-Diphenylthioharnstoff-p,p'-disulfosäure) war es nötig, die Synthese von Thioharnstoffen aus primären Aminen kennen zu lernen. Beim Studium des einschlägigen Schrifttums zeigte sich, daß die Synthese eines Dinaphthylthioharnstoffs das erste Mal schon im Jahre 1847 von J. Delbos bekanntgegeben wurde[13]). Die Verbindung ist durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf „Naphthalidam" (Naphthylamin) in absolut alkoholischer Lösung erhalten worden. Die gleiche Verbindung ist 10 Jahre später aus Naphthylamin und Schwefelkohlenstoff ohne Alkohol von H. Schiff hergestellt worden[14]). Aber erst F. Berger charakterisiert diesen Dinaphthylthioharnstoff etwas näher und gibt seinen Schmelzpunkt bei 197 bis 198° (unkorr.) an[15]). Ob es sich allerdings um den Thioharnstoff des 1-Naphthylamins oder des 2-Naphthylamins handelt, ist auch aus dieser letzten Arbeit nicht zu ersehen. Es ist dann von C. Cosiner durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf einwandfreies 2-Naphthylamin in alkoholischer Lösung der krystallisierte Di-2-naphthyl-sulfoharnstoff vom Schmp. 193° hergestellt worden[16]), während wieder etwas später F. Evers die Darstellung des krystallisierten Di-1-naphthylsulfoharnstoffs vom Schmp. 203° (207,5° korr.) beschreibt[17]), die er nach dem Verfahren von Delbos vornahm, und die Angaben über Di-2-naphthyl-sulfoharnstoff dahin berichtigt, daß er für letzteren den Schmp. 198° (203° korr.) angibt, der mit dem Schmelzpunkt der Bergerschen Verbindung übereinstimmt. Zu den älteren Arbeiten in diesem Gebiet kann man auch noch jene von A. Hugershoff zählen[18]). Danach verwandelt

[12]) H. Th. Bucherer u. M. Schmidt, dies. Journ. (2) **79**, 369 (1909); vgl. auch H. Th. Bucherer u. A. Uhlmann, dies. Journ. (2) **80**, 201 (1909).
[13]) Ann. chim. phys. (3) **21**, 68 (1847); dies. Journ. (1) **42**, 244 (1847).
[14]) Dies. Journ. (1) **70**, 261 u. **71**, 108 (1857).
[15]) Ber. **12**, 1854 (1879). [16]) Ber. **14**, 58 (1881).
[17]) Ber. **21**, 962 (1888). [18]) Ber. **32**, 2245 (1899).

man 1- und 2-Naphthylamin durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Alkohol quantitativ in die betreffenden Thioharnstoffe[19]).

Da diese letzte Methode bei ihrer versuchsweisen Anwendung auf 1-Naphthylamin zu einem einwandfreien Ergebnis jedoch nicht führte, ist schließlich das Verfahren von J. von Braun herangezogen worden[20]), das in der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf ein Gemisch des aromatischen Amins (2 Mol.) und Schwefelkohlenstoff (1 Mol.) besteht.

$$CS_2 + 2R.NH_2 + H_2O_2 = CS(NH.R)_2 + S + 2H_2O.$$

Der Verlauf dürfte jedoch komplizierter sein und findet wahrscheinlich in drei Phasen statt. Das Verfahren, dessen Angaben bezüglich der Naphthylamine sehr dürftig sind, wurde zu seiner Erprobung sowohl auf 1-Naphthylamin als auch auf 2-Naphthylamin angewendet. Wir beobachteten, daß die Umsetzung, insbesondere des 1-Naphthylamins, sehr langsam vor sich geht und eine gute Ausbeute nur dann erzielt wird, wenn das Reaktionsgemisch 2 Wochen stehen bleibt. 2-Naphthylamin scheint sich dabei etwas leichter umzusetzen und gab auch eine bessere Ausbeute. Der Schmelzpunkt des Thioharnstoffs aus 1-Naphthylamin wurde unabänderlich bei 197,5° (201,3° korr.) festgestellt; dies stimmt also weder mit den Angaben von Evers[17]) noch mit jener von von Braun überein, die den Schmp. 203° (207,5° korr.) bzw. 203° angeben. Dagegen ist der Schmelzpunkt des Thioharnstoffs aus 2-Naphthylamin bei 198,7° (203° korr.), also gleich mit der Angabe von Evers gefunden worden.

Nunmehr konnte die Methode auf die Sulfanilsäure angewendet werden. Diese Umsetzung geht jedoch außerordentlich träge vor sich. Von dem reinsten Natriumsalz dieser Thioharnstoffsulfosäure konnten wir nach 2 Monate langer Einwirkung nur eine Ausbeute von 28% erzielen; infolge der langen Reaktionsdauer müssen Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffperoxyd nachgesetzt, also im Überschuß angewendet werden. Die freie Disulfosäure ließ sich nicht gewinnen, weil die

[19]) Vgl. auch D.R.P. 122286 vom 6. 12. 1899, der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **6**, 205 (1900—1902).

[20]) Ber. **33**, 2726 (1900); **35**, 817 (1902).

–CS.NH-Gruppe in noch stärkerem Maße zur Hydrolyse neigt als die –CO.NH-Gruppe. Schon mit verdünnten Mineralsäuren tritt bei gewöhnlicher Temperatur Hydrolyse ein und Sulfanilsäure scheidet sich ab. Essigsäure und Kohlensäure aber verursachen zwar keine Hydrolyse, jedoch sind sie zu schwach, um die Sulfosäure in Freiheit zu setzen.

Was die Hydrolysierbarkeit der hier dargestellten Harnstoffe (bzw. Thioharnstoffe) anbelangt, so ist es zum Vergleich bemerkenswert, daß die Harnstoffe der J-Säure und der γ-Säure[21]) und die Thioharnstoffe dieser Säuren[22]) aus saurer Lösung ausgesalzen werden; diese sind also in saurer Lösung beständig. Auch von dem Harnstoff der Naphthionsäure geben Bucherer und Schmidt an, daß er in der Kälte beständig sei gegen verdünnte Säuren, während er in siedender, saurer Lösung Naphthionsäure abscheide.

Über die Herstellung des Harnstoffs der Naphthionsäure, die schon von Bucherer und Mitarb.[12]) beschrieben wurde, lassen sich die Mitteilungen dieser Verfasser, auch hinsichtlich der Ausbeute und Eigenschaften, bestätigen. Neu hergestellt wurde das Phenylhydrazon dieses Harnstoffs. Es wird in Form seines farblosen Hydrates erhalten, das sich erst nach wochenlangem Verweilen im Exsiccator in das orangegelbe Hydrazon verwandelt; letzteres wird beim Befeuchten wieder farblos. Diese Beobachtung steht nicht im Einklang mit einer Angabe von L. Ch. Raiford u. W. T. Daddow[23]), nach der Diphenylharnstoff mit Phenylhydrazin nicht unter Bildung des Hydrazons, sondern unter Bildung von 1,4-Diphenylsemicarbazid und Anilin reagierte. Würde nun aus dem Harnstoff der Naphthionsäure in entsprechender Weise 1-Naphthyl-p-sulfosäure-4-phenyl-semicarbazid (11,08% Stickstoff) und nicht das Hydrazon (9,96% Stickstoff) entstanden sein, dann hätte die Stickstoffbestimmung den entsprechenden höheren Wert ergeben; die Analysen aber sprechen eindeutig für das Hydrazon.

[21]) D.R.P. 116200 vom 11. 11. 1899 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat 6, 200 (1900—1902).

[22]) D.R.P. 116201 vom 6. 12. 1899 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat 6, 202 (1900—1902).

[23]) Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1552 (1931); Chem. Zentralbl. **1931**, I, 1360.

Der Thioharnstoff der Naphthionsäure ließ sich weder nach dem früher erwähnten Verfahren von Hugershoff bzw. dem Pat. 122286[19]) noch aus Naphthionsäure und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von wäßrigem Alkali nach einem jüngeren Verfahren[24]) gewinnen. Doch gelang uns seine Darstellung recht gut nach dem Verfahren von von Braun[20]), und es ergab ihn in einer Ausbeute von 36% nach einer Einwirkungsdauer von 4 Wochen. Die Anwendung überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und Wasserstoffperoxyds ist auch hier notwendig. Ebenso wie der Thioharnstoff der Sulfanilsäure ist auch dieser Thioharnstoff völlig unbeständig gegenüber verdünnten Mineralsäuren.

Die Herstellung des Harnstoffs der γ-Säure, der technisch keine Bedeutung mehr hat, gelang mit etwa 28%iger Ausbeute nach dem Verfahren des erwähnten Pat. 116200[21]). Der Harnstoff der J-Säure stand als technisches Produkt zur Verfügung und brauchte bloß gereinigt zu werden. Beide sind in Wasser leicht löslich und lassen sich infolgedessen von den nicht umgesetzten schwerer löslichen Aminonaphtholsulfosäuren leicht trennen, wovon das technische Verfahren, ebenso wie von ihrer oben schon erwähnten Beständigkeit gegen verdünnte Mineralsäuren, Gebrauch macht.

Versuchsteil

N,N'-Di-1-naphthyl-thioharnstoff[25])

(Thioharnstoff des 1-Naphthylamin)

Nach von Braun[20]) wurden 14,3 g 1-Naphthylamin[26]) (2 Mol.) in 100 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser gelöst. 4,2 g Schwefelkohlenstoff etwas mehr als 1 Mol.) und 57 ccm Wasserstoffperoxyd in 3%iger wäßriger Lösung (1 Mol.) wurden unter Schütteln in zwei Anteilen zugesetzt. Die Lösung wird zunächst gelb. Nach dem Hinzufügen des restlichen Wasserstoffperoxyds erwärmte sie sich auf etwa 22° und nach ½ Stunde begann ein hellgelber, krystallinischer Körper sich abzuscheiden. Die Umsetzung erfolgt aber sehr langsam. Man muß deshalb nach der Zugabe des Wasserstoffperoxyds 2 Wochen lang stehen

[24]) D.R.P. 485308 vom 7. 12. 1924 der Silesia, Verein chemischer Fabriken in Ida- und Marienhütte b. Saarau; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat **16**, 447 (1931, I).

[25]) Beilstein, 4. Aufl., XII, 1242 (1929).

[26]) Verwendet wurde ein technisches Produkt, das aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert war. Blaßrosa Nadeln, Schmp. 50°.

lassen. Während dieser Zeit wurde noch einige Male etwas Schwefelkohlenstoff nachgesetzt, um den verflüchtigten zu ersetzen. Das gebildete Produkt wurde dann abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet (10 g). Die Umsetzung ist aber dann noch nicht beendet. Nun wurde 3 Tage im Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und der Rückstand, der sehr hell geworden ist, an der Luft getrocknet. 8,3 g vom Schmp. 192—193°. Schmilzt gelb. Die mit Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreite Substanz war teilweise löslich in kochendem Eisessig. Aus der Lösung krystallisierte beim Abkühlen der Thioharnstoff in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 197°. Das Rohprodukt wurde auch umkrystallisiert aus Toluol, Xylol, Dichlorbenzol und Nitrobenzol. Die erhaltenen umkrystallisierten Produkte erwiesen sich bei mikroskopischer Untersuchung gleich: einheitliche, feine, glänzende, weiße Nadeln. Nitrobenzol ist am günstigsten; die so erhaltenen Krystalle waren schwach gelblich und schmolzen bei 196°. Nach nochmaliger Umkrystallisation waren sie glänzend weiß und besaßen den unabänderlichen Schmp. 197,5° (201,3° korr.). Die Analysensubstanz wurde in einem kleinen Kölbchen im Vakuum auf 170—180° erhitzt, um die letzten Reste Lösungsmittel zu entfernen.

0,1656, 0,1623 g Subst.: 0,1162, 0,1145 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{16}N_2S$ Ber. S 9,77 Gef. S 9,64, 9,69

N,N'-Di-2-naphthyl-thioharnstoff[27])

(Thioharnstoff des 2-Naphthylamin)

14,3 g 2-Naphthylamin[28]) (2 Mol.) wurden gelöst in 150 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser. 4,2 g Schwefelkohlenstoff (etwas mehr als 1 Mol.) und 57 ccm Wasserstoffperoxyd in 3%iger wäßriger Lösung (1 Mol.) wurden unter Schütteln in zwei Anteilen zugesetzt. Es begann sich bald eine feste Substanz abzuscheiden, und nach 2 Wochen war das Ganze zu einer schmutzigweißen, gallertigen Masse erstarrt. Diese wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 15 g des rötlichweißen Rohproduktes. 3 Tage mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, weißer Rückstand an der Luft getrocknet (11,5 g), Schmp. 196°. In Toluol und Xylol unlöslich. In heißem Nitrobenzol vollständig löslich. Daraus krystallisierte der Thioharnstoff in feinen, farblosen, glänzenden Blättchen. Unabänderlicher Schmp. 198,3—198,7° (202,5—203° korr.). Unter dem Mikroskop kleine, silberglänzende Blättchen von verschiedener Form. Die Analysensubstanz wieder durch Erhitzen im Vakuum von den letzten Resten des Lösungsmittels befreit.

0,1612, 0,1618 g Subst.: 0,1164, 0,1162 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{16}N_2S$ Ber. S 9,77 Gef. S 9,92, 9,86

---

[27]) Beilstein, 4. Aufl., XII, 1295 (1929).

[28]) Verwendet wurde ein technisches Produkt der Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M. vom Schmp. 111°.

N,N'-Di-[4-sulfo-phenyl-(1)]-harnstoff

(Oxoharnstoff der Sulfanilsäure, Natriumsalz)

In Anlehnung an die Methoden von Bucherer[12]) wurden 34,6 g Sulfanilsäure[29]) (1 Mol.) und 55 g calc. Soda (2,5 Mol.) in 300 ccm Wasser gelöst und langsam Phosgen[30]) eingeleitet. Nach 3 Stunden wurde das noch in der Apparatur befindliche Phosgen durch Nachsaugen durch zwei nachgeschaltete Flaschen mit Natriumhydroxydlösung entfernt. Dann wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt, sobald eine feste Ausscheidung begann, abgekühlt und der Bodenkörper abgenutscht. Nach kurzem Waschen mit verdünntem Alkohol und Trocknen erhielt man 16 g eines gelbweißen, chloridhaltigen Rohproduktes. Aus der Mutterlauge wurden derart weitere 11 g des gleichartigen Rohproduktes erhalten. Die beiden Produkte wurden vereinigt und in Wasser gelöst. Nach Versetzen einer konz. wäßrigen Lösung mit dem gleichen Volumen Methylalkohol schieden sich über Nacht Drusen von weißen, nadelförmigen Krystallen ab, die im Exsiccator über Chlorcalcium zu einem weißen Pulver verwitterten. Die Umfällung wurde wiederholt. Das so erhaltene reinweiße Pulver (14 g = 34 % d. Th.) war vollkommen chloridfrei. Nach dem Trocknen bei 100—105° wurde die Substanz analysiert.

0,1809, 0,1814 g Subst.: 0,2020, 0,2024 g $BaSO_4$. — 0,2000, 0,2000 g Subst.: 12,4 (23°, 760 mm), 12,2 (23°, 759 mm) ccm N. — 0,3929 g Subst.: 0,1329 g Na_2SO_4.

$C_{13}H_{10}O_7N_2S_2Na_2$	Ber. S 15,41	N 6,73	Na 11,05
	Gef. „ 15,34, 15,32	„ 6,99, 6,87	„ 10,95

Die freie Harnstoffsulfosäure ist sehr leicht löslich in Wasser, während dies für die Sulfanilsäure bekanntlich nicht

[29]) Sulfanilsäure, Naphthionsäure, 1,5-Naphthylaminsulfosäure, 1,8-Naphthylaminsulfosäure, 1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure und 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure wurden in liebenswürdiger Weise vom Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig zur Verfügung gestellt, wofür der beste Dank ausgesprochen wird. — Die Sulfanilsäure wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und bei 115° entwässert. Das krystallisierte Natriumsalz wurde in üblicher Weise aus der reinen Säure gewonnen.

[30]) Das verwendete Phosgen in einer handlichen Stahlflasche mit Reduzierventil stellte die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Frankfurt a. M. freundlicherweise zur Verfügung, wofür an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen wird.

gilt. Dagegen sind die Natriumsalze beider Säuren in Wasser gleich leicht löslich.

N,N'-Di-[4-sulfo-phenyl-(1)]-thioharnstoff
(Thioharnstoff der Sulfanilsäure, Natriumsalz)

In einem Vorversuch wurde erkannt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eine unverhältnismäßig kleine ist. So wurde bei einer Reaktionsdauer von 3 Wochen eine Ausbeute von nur ungefähr 20% d. Th. erhalten. Der Hauptversuch wurde deshalb 2 Monate der Reaktion überlassen. Dabei war es notwendig, die Alkoholkonzentration so zu wählen, daß das angewandte sulfanilsaure Natrium vollständig in Lösung war.

46,2 g sulfanilsaures Natrium[29]) (2 Mol.), gelöst in 200 ccm Wasser und 400 ccm Alkohol, wurden mit 8,4 g Schwefelkohlenstoff (etwas mehr als 1 Mol.) versetzt und 114 ccm Wasserstoffperoxyd in 3%iger wäßriger Lösung (1 Mol.) unter Schütteln zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde gelb und bald milchig trüb. Nach 4 Wochen wurde vom Schwefel (3,4 g) abfiltriert. Darauf versetzte man die Lösung noch einmal mit 8,4 g Schwefelkohlenstoff und 114 ccm 3%iger Wasserstoffperoxydlösung. Nach weiteren 4 Wochen hatten sich abermals 1,2 g Schwefel abgeschieden, den man abfiltrierte. Der Alkohol des Filtrats wurde abdestilliert. Die rotbraune eingeengte Lösung, die einen unangenehmen Geruch nach organischen Schwefelverbindungen besaß, wurde heiß mit Tierkohle behandelt, filtriert und zur Trockne eingedampft.

Dieser Rückstand enthält noch immer eine beträchtliche Menge von sulfanilsaurem Natrium neben dem Natriumsalz des Thioharnstoffs der Sulfanilsäure. Er wird aus seiner wäßrigen Lösung zweimal mit Methylalkohol umgefällt. Man erhielt so 12,1 g (= 28% d. Th.) des reinweißen, pulverigen, analysenreinen Natriumsalzes. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei dem Oxoharnstoff.

0,2010, 0,1546 g Subst.: 0,3234, 0,2494 g $BaSO_4$. — 0,2004, 0,3024 g Subst.: 0,0671, 0,1012 g Na_2SO_4.

$C_{13}H_{10}O_6N_2S_3Na_2$	Ber. S 22,25		Na 10,64	
	Gef. „ 22,10,	22,16	„ 10,84,	10,83

Aus dem Natriumsalz ließ sich die freie Sulfosäure des Thioharnstoffs nicht gewinnen. Salzsäure führte unter vollständiger Hydrolyse zu Sulfanilsäure. Essigsäure dagegen erwies sich als zu schwach, das Natriumsalz wurde von ihr

nicht verändert. Ein dritter Versuch, zur freien Säure zu gelangen, wurde über das Calciumsalz unternommen. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes wurde mit Calciumchlorid in konz., wäßriger Lösung versetzt. Beim Einengen schied sich das gelblich-weiße Calciumsalz ab.

0,1913, 0,1870 g Subst.: 0,0635, 0,0602 g $CaSO_4$.

$C_{13}H_{10}O_6N_2S_3Ca$ Ber. Ca 9,38 Gef. Ca 9,77, 9,47

Das Calciumsalz wurde in Wasser gelöst und Kohlensäure eingeleitet. Es war aber nicht möglich, weder in der Kälte noch in der Wärme, das Calcium als Carbonat abzuscheiden.

N,N'-Di-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-harnstoff[31])

(Oxoharnstoff der Naphthionsäure, Natriumsalz)

Die Darstellung aus Naphthionsäure[29]), die durch Umkrystallisation gereinigt war, erfolgte in der gleichen Weise, wie dies von Bucherer und Schmidt geschildert wird[12]). Auch die angewandten Mengen waren die gleichen. 25 g Rohprodukt sind erhalten worden. Zur Reinigung wurde das Natriumsalz der Harnstoffsulfosäure zunächst aus wäßriger Lösung mit Alkohol umgefällt und dann aus Wasser umkrystallisierte. Dies ergab 10 g (= 39% d. Th.) eines reinen, weißen, krystallinischen Pulvers.

0,1708, 0,1711 g Subst.: 0,1519, 0,1533 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{14}O_7N_2S_2Na_2$ Ber. S 12,42 Gef. S 12,22, 12,31

Die freie Harnstoffsulfosäure ist sehr leicht löslich in Wasser, ihr Natriumsalz ist etwas schwerer löslich. Bei der Naphthionsäure liegen die Verhältnisse bekanntlich gerade umgekehrt. Verdünnte Essigsäure hydrolysiert den Harnstoff erst beim längeren Stehen unter Rückbildung von Naphthionsäure, Salzsäure dagegen hydrolysiert ihn leicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Phenylhydrazon. 1 g Harnstoff in konz. wäßriger Lösung wurde mit der theoretischen Menge salzsaurem Phenylhydrazin versetzt (0,3 g). Der sich bildende weiße Niederschlag wurde gut gewaschen und im Exsiccator getrocknet (1 g).

0,2009, 0,2010 g Subst.: 17,2, 17,3 (20°, 761,5 mm) ccm N.

Hydrazon $C_{27}H_{22}O_6N_4S_2$ Ber. N 9,96

Hydrazonhydrat $C_{27}H_{24}O_7N_4S_2$ „ „ 9,65 Gef. N 9,76, 9,81

Es handelt sich also um das Hydrat des Hydrazons. Nach einigen Wochen war die ursprünglich weiße Substanz im

[31]) Beilstein, 4. Aufl., XIV, 743 (1931).

Exsiccator über Chlorcalcium orangegelb geworden. Es war anzunehmen, daß das Hydrazonhydrat in das entsprechende Hydrazon übergegangen war. Diese Annahme fand ihre Bestätigung in dem Umstand, daß eine Probe beim Anfeuchten mit Wasser wieder entfärbt wurde. Auch das Ergebnis der Analyse der farbigen Verbindung spricht dafür.

0,2018, 0,1658 g Subst.: 18,3 (22°, 752 mm), 14,9 (22°, 754 mm) ccm N.

$C_{27}H_{22}O_6N_4S_2$ Ber. N 9,96 Gef. N 10,11, 10,05

N,N'-Di-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-thioharnstoff
(Thioharnstoff der Naphthionsäure, Natriumsalz)

Bei kurzer Reaktionsdauer, 2—3 Tage, und Erwärmen auf dem Wasserbad wurde keine Umsetzung erhalten. Wesentlich war es auch hier wieder die Einwirkungsdauer zu verlängern und Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffperoxydlösung von Zeit zu Zeit nachzusetzen, die Lösung alkalisch und vor allem möglichst konz. alkoholisch zu halten. Dabei gelang es, neben der krystallisierten Abscheidung von Schwefel, auch den Thioharnstoff in krystallisierter Form und von ziemlicher Reinheit zu erhalten.

31,7 g krystallisiertes Naphthionat[29]) (1 Mol.), gelöst in 40 ccm Wasser und 400 ccm Alkohol, wurden versetzt mit 7,6 g Schwefelkohlenstoff (1 Mol., also doppelt soviel als theoretisch notwendig) und 57 ccm 3%iger wäßriger Wasserstoffperoxydlösung (0,5 Mol.). Man läßt 4 Wochen stehen und schüttelt täglich einigemal auf. Dann wurde abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und getrocknet (20 g); nun wurde der Rückstand mit heißem Wasser übergossen. Der Schwefel bleibt zurück. Die filtrierte wäßrige Lösung versetzte man dann mit dem gleichen Volumen Aceton. Der Thioharnstoff schied sich langsam in feinen, weißen Nadeln ab. Aus der Mutterlauge krystallisierte nach Abdestillieren des Acetons und Einengen, auf neuerlichen Acetonzusatz, eine weitere Menge von dem gleichen Reinheitsgrad aus. Gesamtausbeute an analysenreinem Thioharnstoff 9,6 g (= 36% d. Th.).

0,1527, 0,1650 g Subst.: 0,1999, 0,2160 g $BaSO_4$. — 0,3006, 0,3021 g Subst.: 0,0762, 0,0778 g Na_2SO_4.

$C_{21}H_{14}O_6N_2S_3Na_2$	Ber. S 18,07	Na 8,64
	Gef. „ 17,97, 18,02	„ 8,21, 8,33

Bezüglich der Löslichkeit und Beständigkeit gegen die Einwirkung von Säuren gilt das gleiche wie vom Thioharnstoff

der Sulfanilsäure; also sehr gute Wasserlöslichkeit und absolute Unbeständigkeit gegenüber verdünnten Mineralsäuren.

N,N'-Di-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-Harnstoff[32]

(Oxoharnstoff der γ-Säure, Natriumsalz)

Nach dem Verfahren[21]) des Pat. 116200 wurden 23,9 g γ-Säure[29]) in 200 ccm Wasser unter Zugabe von 24 g calc. Soda gelöst und unter stetigem Rühren bei Zimmertemperatur 6 Stunden Phosgen in schwachem Strom eingeleitet. Hierbei mußte gekühlt werden. Nach Entfernung des noch in der Apparatur befindlichen Phosgens wurde mit Salzsäure angesäuert. Dabei schied sich die nicht umgesetzte Aminonaphtholsulfosäure aus, während die viel leichter lösliche Harnstoffsulfosäure in Lösung blieb. Das Filtrat wurde dann mit Kochsalz ausgesalzen, wobei sie sich in kolloider, äußerst schwer filtrierbarer Form ausschied. Sie enthält noch Kochsalz. Zur Reinigung wurde der getrocknete Filterrückstand in möglichst wenig Wasser gelöst, mit der theoretischen Menge Ätznatron versetzt, und das beim Abkühlen sich abscheidende, etwas schwerer lösliche Natriumsalz abfiltriert und getrocknet – 7 g (= 27,8 % d. Th.). Das Natriumsalz der Harnstoffsulfosäure ist ein violettgraues Pulver. Es war fast frei von Kochsalz (mit Silbernitrat opalescierend). Die späteren Abscheidungen waren etwas dunkler und enthielten mehr Kochsalz; sie wurden vernachlässigt.

0,1825, 0,1851 g Subst.: 0,1497, 0,1528 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{14}O_9N_2S_2Na_2$ Ber. S 11,70 Gef. S 11,27, 11,34

Der Harnstoff der γ-Säure, wie auch jener der J-Säure, ist leichter löslich in Wasser als das Natriumsalz. Gegenüber verdünnten Mineralsäuren sind sie jedoch in der Kälte widerstandsfähiger als die früher beschriebenen Thioharnstoffe.

N,N'-Di-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff[33]

(Oxoharnstoff der J-Säure, Natriumsalz)

Das bräunliche Rohprodukt[34]) enthielt Kochsalz und ließ sich weder aus Wasser umkrystallisieren noch mit Alkohol umfällen. Deshalb wurden 20 g Harnstoff mit 50 ccm Wasser in der Reibschale gut verrieben und der Brei zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen durch ein feines Sieb gerührt. Nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde scharf abgesaugt, mit 50 %igem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der so behandelte Harnstoff war praktisch chloridfrei. Aus 20 g Rohprodukt wurden auf diese Weise 14 g (= 70 %) Ausbeute erhalten.

---

[32]) Beilstein, 4. Aufl., XIV, 831 (1931).

[33]) Beilstein, 4. Aufl., XIV, 826 (1931).

[34]) Der Harnstoff der J-Säure wurde in liebenswürdiger Weise von der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Hauptlaboratorium), Ludwigshafen a. Rh., zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen sei.

0,2035, 0,2046 g Subst.: 0,1772, 0,1772 g $BaSO_4$. — 0,3317, 0,3132 g Subst.: 0,0819, 0,0781 g Na_2SO_4.

$C_{21}H_{14}O_9N_2S_2Na_2$	Ber.	S 11,70	Na 8,39
	Gef.	„ 11,96, 11,89	„ 7,99, 8,07

Aufnahmeversuche

Angewandte Cellulose und ihre Reinigung

Als Substrat wurde umgefällte Cellulose [Viscosekunstseide[35]] verwendet. Diese wurde anfangs nach den Angaben von W. Lüdke[36]) gereinigt. Das Verfahren ist aber sehr langwierig. Es zeigte sich, daß die Kunstseide ebensogut auch mit Wasser allein gereinigt werden kann: Nach 10-tägigem Einlegen in destilliertes Wasser, das täglich 3—4-mal gewechselt wurde, und öfterem Umziehen, besaß solche Kunstseide die gleichen Kennzahlen wie die nach Lüdke gereinigte. Das zuletzt zum Reinigen verwendete destillierte Wasser ergab nach dem Eindampfen keinen wägbaren Rückstand mehr.

	Asche	Kupferzahl
Viscosekunstseide	0,102%	0,790
Viscosekunstseide mit Wasser gereinigt	0,074%	0,727
Viscosekunstseide nach Lüdke gereinigt . . .	0,073%	0,725

Für die Bestimmung des Aschengehaltes[37]) und der Kupferzahl[38]) sei auf das einschlägige Schrifttum verwiesen.

Angewandte Substanzen

Sulfanilsaures Natrium[29]). Feine, silberglänzende Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser. Ber. S 13,85, gef. S 13,70.

Harnstoff der Sulfanilsäure, Natriumsalz. Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 46).

Thioharnstoff der Sulfanilsäure, Natriumsalz. Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 47).

Naphthionsaures Natrium[39]). Technisches Naphthionat wurde aus heißem Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert. Kleine, weiße, körnige Krystalle mit 4 Mol. Krystallwasser. Ber. S 10,09, gef. S 9,97.

Harnstoff der Naphthionsäure, Natriumsalz[31]). Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 48).

Thioharnstoff der Naphthionsäure, Natriumsalz. Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 49).

---

[35]) Viscosekunstseide Ia 150, Schußdrehung, gebleicht im Strang, wurde in liebenswürdiger Weise von der Böhmische Glanzstoff-fabrik, System Elberfeld, Lobositz, a. E. zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle der ergebenste Dank zum Ausdruck gebracht sei.

[36]) Kolloid-Ztschr. **47**, 342 (1929).

[37]) C. G. Schwalbe, Chemie der Cellulose, Berlin 1918, S. 624.

[38]) T. Dokkum, Leipz. Monatsschr. Textilind. **40**, 212 (1925).

[39]) Beilstein, 4. Aufl., XIV, 741 (1931).

Natriumsalz der J-Säure[40]). Technische 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure wurde aus heißem Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert. Feine weiße Nadeln. Ber. S 13,39, gef. S 13,25. Die Säure wurde in der theoretischen Menge Natronlauge gelöst.

Harnstoff der J-Säure, Natriumsalz[33]). Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 50).

Natriumsalz der γ-Säure[41]). Technische 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure wurde aus heißem Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert. Feine, grauweiße Nadeln. Ber. S 13,39, gef. S 13,21. Die Säure wurde in der theoretischen Menge Natronlauge gelöst.

Harnstoff der γ-Säure, Natriumsalz[32]). Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 50).

Arbeitsmethodik

Als Lösungsmittel für die angewandten Natriumsalze der Sulfosäuren und ihrer Harnstoffe bzw. Thioharnstoffe diente ausgekochtes destilliertes Wasser. Die Löslichkeiten aller dieser Verbindungen waren hinreichend, so daß sich bei der Herstellung der Lösungen keine Schwierigkeiten ergaben. Es wurden Konzentrationen von 0,5—15 Millimol in 100 ccm, das entspricht 0,2—5 %igen Lösungen, verwendet. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur ausgeführt und die Versuchsdauer aus praktischen Gründen mit 18 Stunden festgesetzt, obwohl die Gleichgewichte schon nach 4—6 Stunden erreicht waren.

Das Substrat wurde in Strängchen von etwa 2,5 g oder 5 g in lufttrocknem Zustande angewendet.

Zur Bestimmung der Anfangs- und Endkonzentrationen der Lösungen eignete sich nur die Wägung ihres Trockenrückstandes; dabei mußte darauf geachtet werden, die Trocknungs- und Kühlzeit immer peinlichst genau einzuhalten, um die unvermeidlichen Wägefehler weitgehend auszugleichen. Außerdem wurde neben jeder Versuchsreihe eine zweite ohne Substrat angesetzt (Blindversuch) und unter den gleichen Bedingungen zu gleicher Zeit aufgearbeitet. Jede Versuchsreihe wurde 2-mal durchgeführt und für die Tabellen die Mittelwerte der Ergebnisse herangezogen. Alle Versuchsreihen wurden in braunen Flaschen von 200 ccm Inhalt mit eingeschliffenen Stöpseln ausgeführt. Von großer Wichtigkeit ist ihre sorgfältige Reinigung und Trocknung vor jedem Versuch. Diese erfolgte durch Ausspülen mit Bichromat-Schwefelsäure, destilliertem Wasser und Alkohol und nachherigem Trocknen bei 110—120°. In die trocknen Flaschen bringt man zunächst die lufttrockne, gewogene Kunstseide und hierauf die abgemessene Lösung. Die Flaschen werden öfter umgeschüttelt. Vor Entnahme der Flotte zur Konzentrationsbestimmung muß das an den Wandungen niedergeschlagene Wasser durch Umschütteln vollständig heruntergespült werden, und dann erst wird ein aliquoter Teil aus Versuch und Blindversuch in die nach Versuchsbedingungen vorbehandelten Glasschalen abpipettiert.

---

[40]) Beilstein, 4. Aufl., XIV, 823 (1931).
[41]) Beilstein, 4. Aufl., XIV, 829 (1931).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

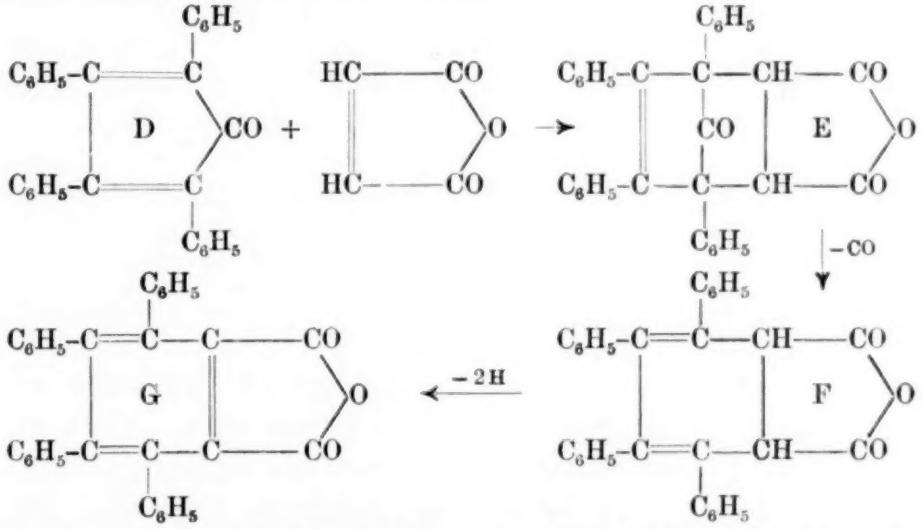
Maleinsäureaddukte an Phencyclon

[Heteropolare, XXVIII[1])]

Von **W. Dilthey, I. ter Horst** und **A. Schaefer**

(Eingegangen am 7. Januar 1937)

Mit vergleichsweise großer Leichtigkeit geht, wie W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken[2]) gezeigt haben, Tetracyclon D mit Maleinsäureanhydrid eine Diels-Aldersche Diensynthese ein unter Bildung von Endocarbonyl-tetraphenyl-dihydrophthalsäure-anhydrid E, welches stufenweise zunächst durch CO-Entbindung bei 130—140° z. B. in siedendem Chlorbenzol in Tetraphenyl-dihydrophthalsäure-anhydrid F und dann bei höherer



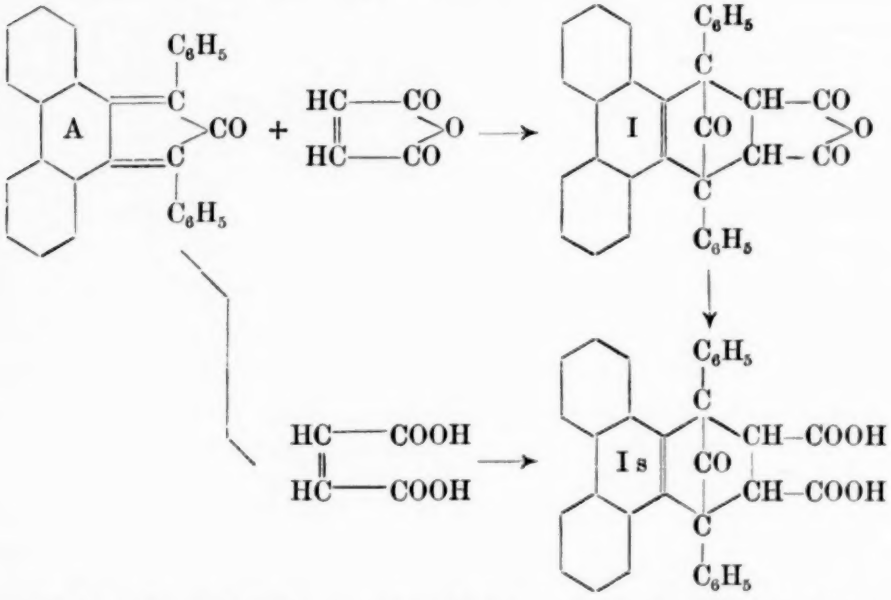
Temperatur durch Dehydrierung, am besten durch dehydrierende Mittel, in Tetraphenyl-phthalsäure-anhydrid G (Tetralid) übergeführt werden kann.

---

[1]) Heteropolare, XXVII, dies. Journ. (2) **143**, 189 (1935).

[2]) Ber. **66**, 1627 (1933).

Ganz dieselbe Reaktion gibt auch das aus Dibenzylketon und Phenanthrenchinon leicht erhältliche Phencyclon A[1]) mit Maleinsäureanhydrid. Es entsteht zuerst das Endocarbonyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-3,6-diphenyl-1,2-dihydrophthalsäureanhydrid I, und zwar am besten bei der Temperatur des siedenden Chlorbenzols (132°), wobei aber zu bemerken ist, daß diese Addition ohne Lösungsmittel bereits bei 100° oder sogar in siedendem Benzol (80°) leicht vorgenommen werden kann (in diesen Fällen ist aber längeres Erhitzen notwendig).



Das Anhydrid I kann mit 50%igem alkoholischem Alkali zum Alkalisalz der Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-phthalsäure Is verseift werden, eine Säure, die auch durch Erhitzen von Phencyclon mit Maleinsäure in Chlorbenzol zu erhalten ist. Es ist klar, daß die so erhaltene Säure vom Schmp. 277 bis 278° die *cis*-Form darstellen muß, während durch Addition von Fumarsäure die *trans*-Form zu erwarten wäre. Allein es zeigte sich, daß Fumarsäure sich wesentlich schwerer addiert und, beim Versuch die Reaktion zu erzwingen, schließlich das bei 287° schmelzende Anhydrid, also der Maleinsäureabkömmling, entsteht. Es ist zu vermuten, daß bei länger anhaltendem Erhitzen in Chlorbenzol die Überführung von Fumarsäure in

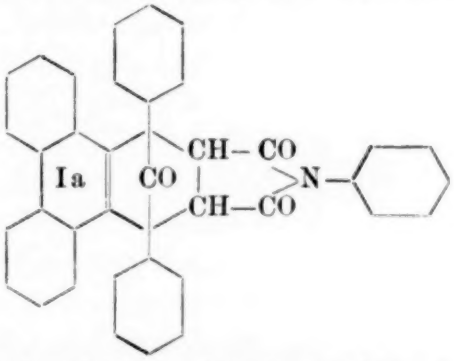
[1]) Vgl. W. Dilthey, J. ter Horst u. W. Schommer, dies. Journ. (2) **143**, 189 (1935).

Maleinsäureanhydrid erfolgt, und daß dieses dann die Diensynthese eingeht. Aber auch die nachträgliche Anhydrisierung ist möglich. Erhitzt man nämlich Phencyclon zu lange mit Maleinsäure in Chlorbenzol, so erhält man ebenfalls das bei 287° schmelzende Anhydrid.

Bei der Verseifung des Anhydrids I mit alkoholischem Alkali wird neben dem Hauptprodukt vom Schmp. 276—277° in ganz geringer Menge eine zweite Säure erhalten, die den viel tieferen Schmp. 215° aufweist. Es wurde anfangs daran gedacht, diese möchte die mögliche *trans*-Form vorstellen, und es ist auch durchaus nicht von der Hand zu weisen, daß dies so ist. Die Säure Schmp. 215° hat aber eine Molekel H_2O mehr als die Säure Schmp. 276°, entspricht also der Formel $C_{33}H_{24}O_6$ anstatt $C_{33}H_{22}O_5$. Diese H_2O-Molekel hat der Säure nicht genommen werden können, wie auch die Rückverwandlung in das Anhydrid nicht möglich war. Sonderbarerweise läßt sich die tiefer schmelzende Säure auch nicht in die vom Schmp. 276° umwandeln, während letztere durch Lösen in wäßrigem Alkali und Ausfällen mit HCl glatt in die Säure Schmp. 215° übergeführt werden kann.

Als Beweis für die Existenz beider Säuren, besonders aber der vom Schmp. 215°, kann außerdem noch die Tatsache dienen, daß durch Verseifung des Anhydrids mit wäßrigem Alkali nur letztere erhalten wird. Eine Formel für die Säure Schmp. 215° aufzustellen ist noch nicht möglich.

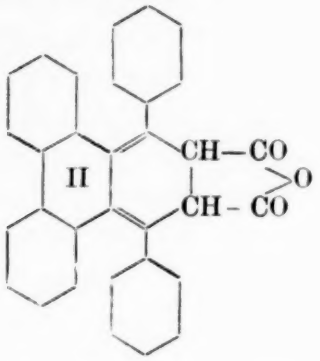
Im übrigen erweist sich die Endocarbonylverbindung als recht beständig. Man kann sie z. B. durch Erhitzen mit Anilin in das Anilid Ia überführen, also ohne daß eine CO-Entbindung

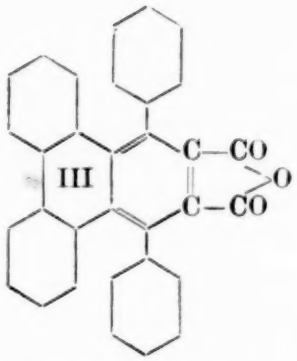


eintritt. Entsprechende Umsetzungen gelangen mit p-Toluidin, p-Aminodiphenyl und p-Aminodimethylanilin, während mit

p-Nitranilin, Benzidin und anderen keine reinen Produkte erhalten werden konnten. Es handelte sich dabei um Reaktionspartner, die entweder einen relativ hohen Schmelzpunkt besitzen, oder solche, deren Aminowasserstoffe weniger beweglich erscheinen. In diesen Fällen trat dann meist eine nachweisbare CO-Abspaltung ein, außerdem mußte verschiedentlich auf weitere Veränderungen, wie z. B. Dehydrierung geschlossen werden.

Dieselben Schwierigkeiten treten auf bei der Darstellung des 3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-1,2-dihydrophthalsäureanhydrids II.





In der Reihe des Tetracyclons findet, ausgehend von der Endocarbonylverbindung E, durch Erhitzen in Chlorbenzol die CO-Abspaltung zu F ohne weiteres statt. Bei dem vom Phencyclon sich ableitenden Anhydrid I stößt man dabei auf die schon erwähnten unerwünschten Veränderungen, da es hierbei nämlich zur Entfernung des CO einer erhöhten Temperatur von mindestens 210—220° bedarf, bei welcher auch schon die Wasserstoffabspaltung beginnt.

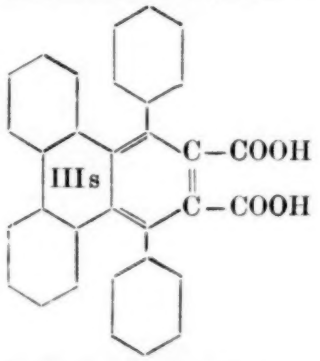
Aus diesem Grund gelingt es nur schwer, die Dihydroverbindung II in reinem Zustand zu fassen. Man konnte zwar dieses Anhydrid durch 30-stündiges Erhitzen des Endocarbonylproduktes I in siedendem Naphthalin erhalten, doch ist der Schmp. 298—300° nicht besonders scharf. Tiefer siedende Lösungsmittel bewirkten keine Veränderung der Endocarbonylverbindung, während in Nitrobenzol gleichzeitig Dehydrierung zum 3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthalsäureanhydrid III eintrat. Bei der Darstellung dieses Anhydrids auf dem beschriebenen Wege muß zwar das Auftreten des Dihydroanhydrids II als Zwischenprodukt angenommen werden,

aber es ließ sich trotz mehrerer Proben, die alle 2 Stunden entnommen wurden, nicht rein erhalten.

Die Schmelze des Endocarbonylprodukts I liefert ebenfalls kein reines Produkt. Das Schmelzgut gibt zwar, wenn es nach Zusatz von Schwefel oder Selen weiter erhitzt wird, H_2S ab, ein Zeichen, daß der Dihydrokörper II vorhanden ist, aber es ist jedenfalls auch schon das dehydrierte Produkt III zugegen, wie an den verschiedenen Krystallformen erkannt werden kann.

Das Diphenyl-biphenylen-dihydrophthalsäure-anhydrid II konnte wegen der geringen Menge und des zweifelhaften Reinheitsgrades nicht weiter untersucht werden.

Das Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid III (Phenphthalid) läßt sich mit alkoholischem Alkali zu der entsprechenden Dicarbonsäure IIIs verseifen. Außerdem setzt es

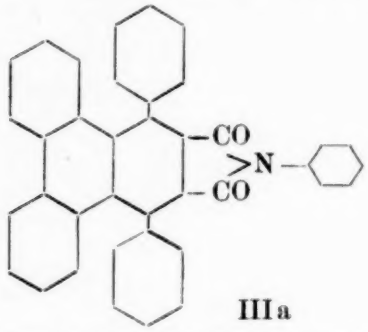
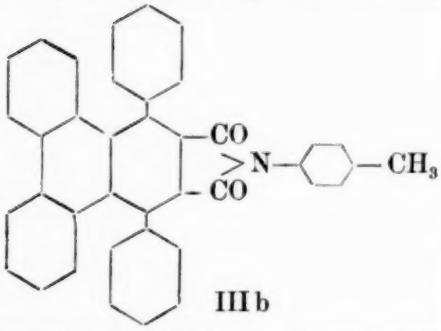
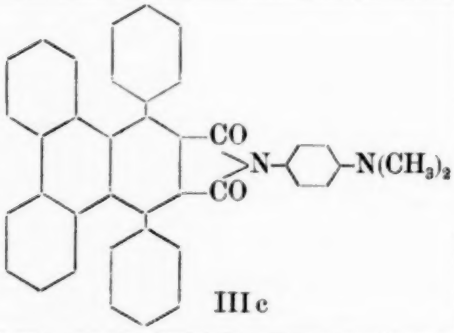
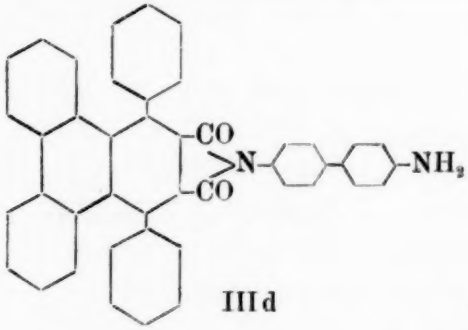


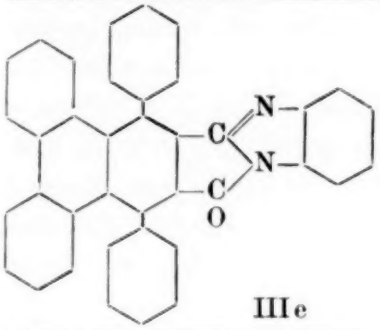
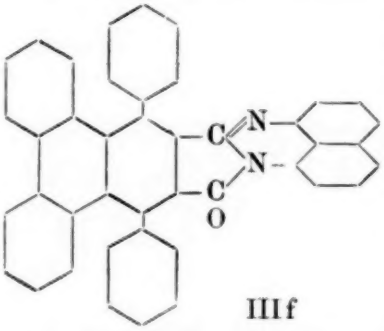
sich leicht um mit Anilin, p-Toluidin, p-Aminodimethylanilin, Benzidin, o-Phenylendiamin und 1,8-Naphthylendiamin. Die erhaltenen Produkte zeigen mehr oder weniger starke Färbung und verdienen deshalb einiges Interesse.

In der folgenden Tabelle sind sie nach der Intensität der Farbe geordnet. Der eigentliche Grundkörper, das Diphenylbiphenylenphthalimid konnte leider nicht rein erhalten werden; das Rohprodukt, das zwischen 335 und 340° schmilzt, zeigt orangerote Halochromie.

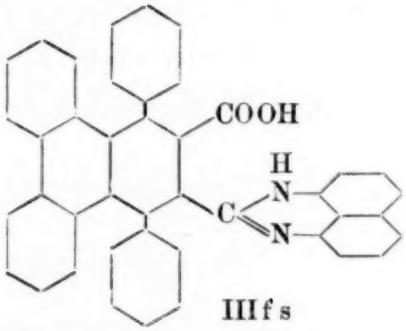
Der Schmelzpunktabfall Anilid-Toluidid tritt auch in der Reihe der Endocarbonylverbindungen auf.

Besonderes Interesse verdient das tiefrote Diphenylbiphenylen-phthaloperinon (IIIf), das durch Kondensation des Anhydrids III mit 1,8-Naphthylendiamin erhalten wurde und sich durch Farbe und Echtheit auszeichnet. Nachdem wir es zunächst durch Zusammenschmelzen dargestellt hatten, wurde

	Schmp.	Eigenfarbe	Lösungsfarbe in Benzol	Farbe in konz. H_2SO_4
 IIIa	358°	schwach gelb	schwach gelb	schwach gelb, bei starker Erwärmg. orangegelb
 IIIb	341°	schwach gelb	schwach gelb	orangerot
 IIIc	338°	orange	orange	rot
 IIId	361°	gelbgrün	gelb	schwach orange

	Schmp.	Eigenfarbe	Lösungsfarbe in Benzol	Farbe in konz. H_2SO_4
 IIIe	312°	leuchtend gelb	gelb	leuchtend rot
 IIIf	319°	rot	rot	tiefrot

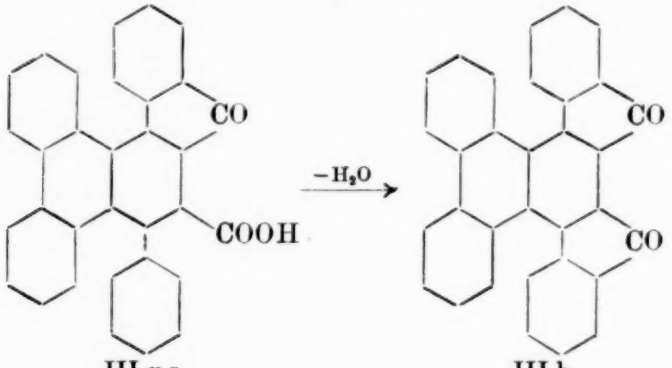
die Darstellung später nach dem Verfahren von F. Sachs[1]) in der Phthalsäure-Reihe abgeändert. Durch Kondensation in Toluol erhielt man ein hellerfarbiges Produkt, das keinen eigenen Schmelzpunkt besitzt, sondern beim Erhitzen eine tiefere Farbe annimmt und bei 319°, also der Schmelztemperatur des Perinons, schmilzt. Es handelt sich dabei um die 3,6-Diphenyl-4,5-biphenylen-perimidyl-2-o-benzoesäure (IIIfs), die durch einen zweiten Ringschluß, indem die


IIIfs

[1]) Ann. Chem. **365**, 53 ff. (1909).

Carboxylgruppe mit dem Imidwasserstoff unter Bildung eines 5-Rings Wasser abspaltet, das Perinon (III f) bildet.

Wie schon in der Reihe der Tetraphenylphthalsäure[1]) gezeigt wurde, wird die Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppen durch die Häufung der Phenylkerne stark herabgesetzt, was sich beispielsweise an der erschwerten Esterifizierung erkennen läßt. Dagegen zeigt sich eine große intramolekulare Reaktionsfähigkeit, indem die Carboxylgruppen unter Einwirkung von $AlCl_3$, PCl_5 usw. mit den benachbarten Phenylkernen Wasser abspalten unter Bildung einer Fluorenon-monocarbonsäure III g s bzw. eines Difluorenons III h.



III g s III h

Die Fluorenonmonocarbonsäure III g s löst sich kaum in verdünnten Alkalien, das Difluorenon überhaupt nicht. Ein weiterer Unterschied besteht in der Farbe, die bei letzterem wesentlich tiefer ist. Auffallend ist, daß der zweite Ringschluß von III g s zu III h nur sehr schwer, erst durch Schmelzen des Anhydrids bzw. der Fluorenonmonocarbonsäure mit $AlCl_3$, verläuft.

Versuche

3,6-Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-1,2-dihydrophthalsäureanhydrid

durch Diensynthese aus Phencyclon + Maleinsäureanhydrid (Formel I).

Die Darstellung dieses Anhydrids kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden:

1. Durch Erhitzen der beiden Komponenten auf etwa 100°[2]).

---

[1]) W. Dilthey, J. Thewalt u. O. Trösken, Ber. **67**, 1959 (1934).

[2]) Vgl. J. ter Horst, Diss. Bonn 1934.

2. Durch Erhitzen in Benzol am Rückflußkühler. Die grüne Farbe verschwindet nach einigen Stunden, und man erhält ein schwach grün gefärbtes Produkt, das durch Waschen mit Methylalkohol fast farblos wird. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt zwischen 281 und 284°.

3. Am besten nimmt man die Umsetzung in Chlorbenzol vor. 5,7 g Phencyclon werden mit 1,5 g Maleinsäureanhydrid solange in Chlorbenzol erhitzt, bis die grüne Farbe völlig verschwunden ist; dann wird erkalten gelassen, filtriert und gut mit Methylalkohol gewaschen. Das Rohprodukt schmilzt meistens bei 286° und kann ungereinigt zu weiteren Umsetzungen verwendet werden. — Zur Reinigung nimmt man in viel Benzol auf und fällt vorsichtig mit Benzin. Das reine Produkt schmilzt bei 286—287° unter starker Gasentwicklung und Grünfärbung. Mit konz. Schwefelsäure tritt keine Färbung ein.

0,1907 g Subst.: 0,5766 g CO_2, 0,0722 g H_2O.

$C_{33}H_{20}O_4$ Ber. C 82,47 H 4,20 Gef. C 82,46 H 4,24

3,6-Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-biphenylen-1,2-dihydrophthalsäure (Formel I s)

1. Durch Verseifung des Anhydrids mit alkoholischem Alkali: Man löst das Anhydrid I in viel 50%iger, alkoholischer Kalilauge und läßt in die siedende gelbe Lösung unter stetigem Schütteln konz. HCl eintropfen. Dabei verschwindet die gelbe Farbe, und es scheidet sich ein farbloser Körper in großen Flocken ab. Nach dem Erkalten, bei dem sich die Flocken zusammenballen, und einigem Absitzen wird filtriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Man kocht das erhaltene getrocknete Rohprodukt zunächst mit Benzol aus, wodurch ein geringer Teil gelöst wird, und nimmt dann die Hauptmenge in Toluol auf. Nach hinreichendem Einengen scheidet sich ein schön krystallines Produkt ab, das bei 276—277° unter Gasentwicklung schmilzt.

Der Körper ist in konz. H_2SO_4 in der Kälte unlöslich; beim Erhitzen tritt Gelbfärbung ein. Die Löslichkeit in Alkohol ist sehr groß. Durch Wasser kann der Körper wieder ausgefällt werden.

Aus dem oben erwähnten Benzolauszug scheidet sich ein Produkt ab, das aus Benzol umkrystallisiert bei 214—215°

unter Gasentwicklung schmilzt. Es zeigt gelbe Halochromie, die beim Erwärmen in Weinrot übergeht, und ist in Alkohol sowie in Alkohol + Alkali löslich. Beim Liegen am Licht, besonders aber an der Luft, tritt bald Gelbfärbung ein. Diese Säure wird in nahezu quantitativer Ausbeute durch Verseifung des Anhydrids I mit wäßriger Kalilauge erhalten. Sie ist ein Umwandlungsprodukt der Säure vom Schmp. 276°, denn diese geht nach Lösen in wäßriger Lauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure in jene über, kann aber rückwärts aus jener nicht zurückerhalten werden. Der Analyse zufolge lagert sich an die Säure (Schmp. 276°) Wasser an; in welcher Form dies erfolgt, konnte noch nicht ermittelt werden, auch war es nicht möglich, das Wasser durch Erhitzen wieder zu entfernen.

2. Durch Addition von Maleinsäure an Phencyclon: 3 g Phencyclon werden mit 1 g Maleinsäure gut gemischt und in Chlorbenzol zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit ist eine schwache Aufhellung der zunächst tiefgrünen Farbe zu erkennen, während sich gleichzeitig an der Wandung des Gefäßes ein helles Produkt abscheidet. Nach insgesamt 20 Minuten langem Kochen ist die Reaktion beendet. Man läßt erkalten, filtriert und wäscht mit Methylalkohol. Das erhaltene, oft direkt krystalline Produkt schmilzt bei 276° unter starker Gasentwicklung. Durch Umkrystallisieren aus Toluol steigt der Schmelzpunkt auf 277—278°. Das Produkt zeigt mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie; in der Hitze tritt nur eine ganz schwache Gelbfärbung ein. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Verseifung von Anhydrid I mit alkoholischem Alkali erhaltenen Produkt zeigt keine Depression. Ausbeute 3,7 g.

0,1976 g Subst.: 0,5749 g CO_2, 0,0798 g H_2O.

$C_{38}H_{22}O_5$ Ber. C 79,49 H 4,45 Gef. C 79,35 H 4,52

Erhitzt man Phencyclon + Maleinsäure zu lange in Chlorbenzol oder einem anderen hochsiedenden Lösungsmittel, so erhält man durch Wasserabspaltung statt der Säure das bei 287° schmelzende Anhydrid!

3. Analog dem Versuch mit Maleinsäure wurden 3 g Phencyclon mit 1 g Fumarsäure in Chlorbenzol erhitzt. Hier geht die Reaktion wesentlich langsamer vonstatten, und erst nach 5-stündigem Sieden ist ein helleres Produkt erkennbar.

Nach dem Erkalten wurden 100 ccm Methylalkohol zugesetzt und 10 Stunden stehen gelassen. Danach hatte sich ein schwach gelb gefärbtes Produkt abgesetzt, das in Benzol aufgenommen wurde. Nach Zugabe von Ligroin schied sich ein farbloser Körper ab, der bei 286° schmolz und sich mit dem schon beschriebenen Anhydrid identisch erwies.

Entsprechende Versuche in tiefer siedenden Lösungsmitteln führten in Toluol nach 36 und in Benzol nach 50 Stunden zu dem gleichen Endprodukt.

Bei dem langen Erhitzen findet also eine Wasserabspaltung statt, verbunden mit der Umlagerung von Fumarsäure in Maleinsäureanhydrid, und erst dann tritt die Addition ein.

3,6-Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-1,2-dihydrophthalsäure-anilid (Formel Ia)

3 g Anhydrid I werden mit einem Überschuß frisch destillierten Anilins langsam erhitzt, wobei zwischen 120 und 130° eine klare Lösung entsteht. Bei beginnendem Sieden wird das Erhitzen abgebrochen, da die Endocarbonylverbindung leicht zerstörbar ist. Man läßt erkalten, wobei sich ein fast farbloses krystallines Produkt vom Schmp. 292° abscheidet. Aus dem Filtrat läßt sich mittels Methylalkohols noch eine größere Menge des Körpers, allerdings in weniger reiner Form, abscheiden. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol zeigen beide Teile den Schmp. 293—294°. Mit konz. H_2SO_4 tritt keine Färbung ein. Ausbeute 90%.

0,2054 g Subst.: 0,6372 g CO_2, 0,0854 g H_2O. — 0,1454 g Subst.: 3,25 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{39}H_{25}O_3N$	Ber.	C 84,3	H 4,5	N 2,5
	Gef.	„ 84,6	„ 4,6	„ 2,55

3,6-Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-dihydrophthalsäure-toluidid (Entsprechend Formel Ia)

Man erhitzt 3 g Anhydrid I mit 3 g p-Toluidin in CO_2-Atmosphäre langsam auf 180°, wodurch eine grünlich braune Schmelze entsteht, die beim Erkalten zu einer blättrigen Masse erstarrt. Diese wird pulverisiert, zur Entfernung überschüssigen Toluidins mit Methanol ausgekocht, und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Durch Zugabe von Methanol scheiden

sich schön ausgebildete farblose Kristalle ab, die nach nochmaligem Umlösen konstant bei 270—271° unter Gasentwicklung schmelzen, nachdem bei 266° eine Gelbfärbung einsetzte. Das Produkt ist in kalter H_2SO_4 konz. unlöslich; beim Erwärmen tritt bald Braunfärbung ein. Ausbeute: 89%.

3,073 mg Subst.: 0,074 ccm N_2 (25°, 753 mm).

$C_{40}H_{27}O_3N$ Ber. N 2,46 Gef. N 2,7

Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydro-phthalsäure-(p-amino-dimethyl)-anilid

Gleiche Mengen Anhydrid I und p-Aminodimethylanilin wurden 2 Stunden lang bei etwa 100° gehalten, die entstandene rotbraune Masse erkalten gelassen, der gebildete Brei mit Methanol verrührt und das flockige Produkt nach einigem Absitzen filtriert. Danach war der Körper noch violett gefärbt. Nachdem der Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Amins bzw. seiner Zersetzungsprodukte mit Alkohol ausgekocht war, wurde das nun wesentlich heller gefärbte Rohprodukt aus Benzol umkrystallisiert. Es schieden sich quadratische Plättchen ab, die zwischen 296 und 298° schmelzen.

Der Körper behielt trotz mehrmaligen Umkrystallisierens einen schwach violetten Stich, der vielleicht auf Oxydationsprodukte des Amins zurückzuführen ist. Es handelt sich jedoch nur um Oberflächenfarbe; die Färbung ist in Benzol und anderen Lösungsmitteln kaum zu erkennen. In kalter Schwefelsäure unlöslich, zeigt das Produkt beim Erwärmen eine schwache Gelbfärbung.

2,792 mg Subst.: 0,124 ccm N_2 (24°, 753 mm).

$C_{41}H_{30}O_3N_2$ Ber. N 4,7 Gef. N 5,05

Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-biphenylen-dihydrophthalsäure-(p-phenyl)-anilid

2 g Anhydrid I werden mit 5 g p-Aminodiphenyl auf etwa 100° erwärmt. Schon nach kurzer Zeit, nachdem das Amin geschmolzen ist (49°), erhält man einen gelb-braunen Brei, in dem zunächst noch Spuren des farblosen Anhydrids zu erkennen sind. Nach 1 Stunde ist das gesamte Anhydrid umgesetzt, und es bleibt eine festere homogene Masse. Wird diese mit Methylalkohol verrührt, so erhält man fast farblose

Flocken, die in Benzol aufgenommen werden. Nach starkem Einengen und Zusatz einiger Tropfen hoch siedenden Ligroins scheidet sich nach einigem Stehen ein farbloses Produkt ab, das bei 273° unter Gasentwicklung schmilzt. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper erst beim Erwärmen unter schwacher Gelbfärbung. In ungereinigtem Zustand verfärbt sich das Produkt bei längerem Stehen an der Luft.

5,212 mg Subst.: 16,365 mg CO_2, 2,250 mg H_2O. — 3,22 mg Subst.: 0,070 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{45}H_{29}O_3N$	Ber.	C 85,55	H 4,63	N 2,22
	Gef.	„ 85,63	„ 4,83	„ 2,47

Es wurde versucht, durch Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid I dessen Imid herzustellen, doch gelang es nicht, ein reines Produkt zu erhalten. Ebenso verhielt es sich bei anderen Schmelzversuchen, die vorgenommen wurden mit:

1,8-Naphthylen-diamin, o-Phenylendiamin, 1-Amino-7-naphthol, Benzidin, p-Amino-phenol, p-Nitranilin, p-Amino-benzoesäure.

Bei all diesen Versuchen erhält man stets Gemische, da das Anhydrid beim Schmelzen nicht nur die Endocarbonylgruppe verliert, sondern scheinbar auch noch andere Veränderungen erleidet. Bei verschiedenen Ansätzen mit gleichen Reaktionspartnern und genauer Innehaltung von Temperatur usw. wurden Produkte erhalten, die Schmelzpunktsunterschiede bis zu 15° zeigten.

3,6-Diphenyl-4,5-biphenylen-dihydro-phthalsäureanhydrid (Formel II)

Dieses Anhydrid konnte nicht durch Erhitzen von Anhydrid I im Schmelzfluß erhalten werden, auch wenn dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht über 290° kam, da neben der lebhaften CO-Entwicklung auch Wasserstoff abgespalten wurde unter Bildung des nachher beschriebenen Anhydrids III.

Auch durch Erhitzen von Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydrophthalsäureanhydrid in Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol trat keine Veränderung ein.

Schließlich gelang die Darstellung durch 30-stündiges Kochen von 3 g Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydro-

phthalsäureanhydrid in 10 g Naphthalin. Nachdem letzteres mittels Äthers entfernt war, wurde das gelbe Produkt aus Benzol umkrystallisiert, wodurch man einen schwach gelb gefärbten Körper erhielt vom Schmp. 298—300°.

Das Produkt zeigt mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie. — Es löst sich in Ammoniak + wenig Alkohol ziemlich leicht; durch Zusatz von Essigsäure, nicht aber durch Wasser, tritt Fällung ein.

4,750 mg Subst.: 14,840 mg CO_2, 2,060 mg H_2O.

$C_{32}H_{20}O_3$ Ber. C 84,96 H 4,43 Gef. C 85,21 H 4,85

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthalsäureanhydrid (Formel III)

1. Die Darstellung dieses Anhydrids wurde zunächst durch einfaches Schmelzen von Anhydrid I (Schmp. 287°) versucht, indem dieses im Salzbad zum Schmelzen gebracht und schließlich die Temperatur nach beendigter Gasentwicklung auf 300—310° gesteigert wurde. Das erkaltete braune Schmelzprodukt ließ sich aus Benzol umkrystallisieren, lieferte aber kein reines einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von Platten und Nadeln. — Letztere wurden als Anhydrid I erkannt. — Nach nochmaligem Erhitzen auf 320° wurde dann in schlechter Ausbeute ein reines, gelb gefärbtes Produkt erhalten, das bei 347° schmolz.

2. Eine Schwefelschmelze von Anhydrid I bei 300—320° bis zur Beendigung der H_2S-Entwicklung, Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisieren aus Benzol lieferte denselben Körper in geringerer Ausbeute.

3. Als gute Methode erwies sich Erhitzen von Phencyclon mit der berechneten Menge Maleinsäureanhydrid in Nitrobenzol. Der an anderer Stelle erwähnte Umsatz des Ketons mit diesem Lösungsmittel ist hier nicht zu befürchten, da das Anhydrid I schon bei Temperaturen unter 100° sehr bald gebildet wird. Das zunächst entstehende Anhydrid I löst sich bei weiterem Erhitzen, während die Lösung eine dunklere Farbe annimmt. Nach längerem Erhitzen — (3 g Phencyclon mußten z. B. 10 Stunden gekocht werden) — läßt man erkalten und versetzt mit viel Methylalkohol. Das zunächst noch schwach grün gefärbte Rohprodukt wird, bei größeren Mengen

zweckmäßig in einem Soxhlet, mit Benzol ausgezogen, wodurch man ein gelbes Produkt vom Schmp. 348—350° in schönen quadratischen Plättchen erhält. Mit konz. Schwefelsäure zeigt sich nach längerem Stehen oder schwachem Erwärmen eine geringe Rotfärbung, die mit der Zeit intensiver wird. Ausbeute: bis zu 90%.

4,893 mg Subst.: 15,345 mg CO_2, 1,780 mg H_2O.

$C_{32}H_{18}O_3$ Ber. C 85,3 H 4,0 Gef. C 85,53 H 4,07

Es ist anzunehmen, daß bei dieser letzten Methode als Zwischenprodukt das Diphenyl-biphenylen-dihydro-phthalsäureanhydrid gebildet wird, doch konnte es trotz mehrerer Proben bei verschiedenen Ansätzen nie ganz rein erhalten werden.

Neben diesen drei gefaßten Anhydriden muß noch ein viertes möglich sein, das Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid, das wir durch Erhitzen von Anhydrid I mit $AlCl_3$ in Benzol zu erhalten versuchten. Trotz verschiedener Ansätze mit 2, 3, 5 und 7 Mol. $AlCl_3$ trat keine Veränderung ein, und man erhielt stets das Ausgangsanhydrid zurück.

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthalsäure (Formel IIIs)

2 g Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid wurden in der nötigen Menge alkoholischen Natrons durch Erhitzen gelöst. Durch Zugabe von konz. HCl zu der siedenden Lösung konnte die Säure in farblosen Flocken ausgefällt werden. Nach dem Trocknen wurde in Benzol aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich schwach gelbe, grobe Krystalle ab, die beim Erhitzen auf 330—335° zu zerfließen beginnen, indem sich die Säure zum Anhydrid dehydratisiert. Mit konz. Schwefelsäure tritt im Gegensatz zum Anhydrid sofort eine Rotfärbung ein, die bei längerem Stehen intensiver wird.

Die Säure ist in Alkali + wenig Alkohol leicht löslich und kann mit Mineralsäuren — nicht mit Wasser — wieder ausgefällt werden.

0,1342 g Subst.: 0,4027 g CO_2, 0,0516 g H_2O.

$C_{32}H_{20}O_4$ Ber. C 82,0 H 4,3 Gef. C 81,84 H 4,3

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthalanilid (Formel IIIa)

Die Darstellung gelingt sehr gut durch Erhitzen des Anhydrids in der doppelten Menge Anilin bis zur klaren Lösung. Wird dann das überschüssige Amin abdestilliert, so scheidet sich beim Erkalten ein gelber Körper ab. Zur völligen Abscheidung versetzt man mit viel Methanol und läßt einige Stunden stehen. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Methylalkohol wird getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert, wodurch man ein gelbes bei 358° schmelzendes Produkt erhält, das mit konz. H_2SO_4 eine Rotfärbung gibt. Ausbeute 95%.

4,776 mg Subst.: 15,230 mg CO_2, 1,92 mg H_2O. — 3,452 mg Subst.: 0,086 ccm N (24°, 767 mm).

$C_{38}H_{23}O_2N$	Ber.	C 86,83	H 4,4	N 2,7
	Gef.	„ 86,97	„ 4,5	„ 2,9

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthalsäuretoluid (Formel IIIb)

2 g Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid wurden mit 5 g p-Toluidin im Ölbad unter Rückfluß erhitzt und solange im Sieden (Sdp. 218°) gehalten, bis eine klare Lösung vorlag. Der Überschuß an Amin ist nötig, da sich das Anhydrid nur sehr schwer löst. Nach dem Erkalten der tiefbraunen Lösung wurde die entstandene feste Masse pulverisiert, zur Entfernung des überschüssigen Toluidins mit Alkohol aufgekocht, heiß filtriert, und der Rückstand aus viel Benzol oder Toluol umkrystallisiert. Die erhaltenen kleinen Krystalle sind von schwach gelber Farbe und schmelzen bei 341° unter Braunfärbung. Das Produkt zeigt eine schwach rötliche Halochromie, die beim Stehen tiefer wird.

2,810 mg Subst.: 0,069 ccm N (25,5°, 743 mm).

$C_{39}H_{25}O_2N$	Ber.	N 2,6	Gef. N 2,75

Kondensation von Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid mit p-Amino-dimethylanilin (Formel IIIc)

Erhitzt man 2 g des Anhydrids III mit derselben Menge Amin unter CO_2-Atmosphäre zum Sieden, so erhält man eine rote Schmelze, die beim Erkalten in einen dicken Brei übergeht. Dieser wird zur Entfernung überschüssigen Amins mit

Alkohol aufgekocht. In der Hitze filtriert bleibt ein gelber Rückstand, der, aus Benzol mehrmals umkrystallisiert, schön ausgebildete gelbe Nadeln liefert, die bei 338° unter Rotfärbung schmelzen. Die gelben Nadeln zeigen mit Schwefelsäure eine tiefrote Halochromie. Ausbeute 82%.

0,1632 g Subst.: 7,3 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{40}H_{28}O_2N_2$ Ber. N 4,9 Gef. N 5,1

Das Produkt ist wesentlich tieferfarbig als das entsprechende Anilid.

Kondensation von Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid mit Benzidin (Formel IIId)

2 g Anhydrid III werden mit 1 g Benzidin im Salzbad unter Einleiten von CO_2 erhitzt. Bei 240° beginnt eine Reaktion, ohne daß ein ausgesprochenes Schmelzen zu beobachten ist. Bei 270°, nach etwa 20 Minuten, ist keine Reaktion mehr zu erkennen. — Es wurde noch bis auf 350° weiter erhitzt. Das gelbgrüne Produkt wird mit Alkohol ausgekocht und nach dem Trocknen in viel Benzol aufgenommen. Nach einigen Stunden scheiden sich gelbgrüne Krystalle ab, deren Schmelzpunkt nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 360—361° konstant bleibt. Mit konz. H_2SO_4 tritt beim Stehen eine Rotfärbung ein.

0,1927 g Subst.: 8,1 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{44}H_{28}O_2N_2$ Ber. N 4,55 Gef. N 4,8

Kondensation von Diphenyl-o,o'-biphenylen-phthalsäureanhydrid mit o-Phenylen-diamin (Formel IIIe)

Man erhitzt ein Gemisch von 3 g Anhydrid III mit 1 g o-Phenylendiamin in CO_2-Atmosphäre langsam bis auf 300 bis 310°, dann beginnt die Reaktion, wobei eine starke Wasserdampfentwicklung sowie Braunfärbung zu beobachten ist. Die entstandene Schmelze wird noch 10 Minuten auf 350° erhitzt. Aus Benzol erhält man leuchtend gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 312°. Mit konz. Schwefelsäure gibt der Körper eine hellrote Halochromie, die beim Erwärmen etwas tiefer wird. Gießt man die rote Lösung in Wasser, so scheidet sich das ursprüngliche Produkt in gelben Flocken ab. Ausbeute nahezu quantitativ.

0,1821 g Subst.: 8,4 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{38}H_{22}ON_2$ Ber. N 5,36 Gef. N 5,25

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthaloperinon

durch Kondensation von Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid mit 1,8-Naphthylen-diamin (Formel IIIf).

Zur Darstellung des Perinons werden die beiden Komponenten unter Einleiten von CO_2 im Salzbad zum Schmelzen erhitzt, das bei 250° beginnt. Zwischen 270 und 280° hört die Wasserabspaltung auf, und die tiefrote Schmelze erstarrt zu einer festen Masse, die dann beim Weitererhitzen (15 Min.) zwischen 300 und 320° wieder flüssig wird. Aus Benzol erhält man ein schön krystallines, rotes Produkt, das bei 319° schmilzt. Mit konz. H_2SO_4 tritt Rotfärbung ein; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheiden sich rote Flocken ab. Ausbeute: fast quantitativ.

Erhitzt man zu hoch und zu rasch, so wird die Ausbeute auf Grund starker Schmierenbildung erheblich verringert.

5,159 mg Subst.: 16,625 mg CO_2, 2,050 mg H_2O. — 3,333 mg Subst.: 0,140 ccm N (24°, 767 mm).

$C_{42}H_{24}ON_2$	Ber.	C 88,1	H 4,2	N 4,8
	Gef.	„ 87,9	„ 4,4	„ 4,8

Bei dieser Darstellung kann man als Zwischenprodukt eine Säure beobachten, die jedenfalls der von F. Sachs[1]) beobachteten Perimidylbenzoesäure entspricht (Formel III fs). Sie ist weniger tieffarbig als das Perinon und läßt sich auch durch die Aufspaltung mit starken Säuren erhalten. Beim Schmelzen geht sie in das Perinon über. Auf die Isolierung wurde verzichtet.

Versuche, in der Reihe des Anhydrids (I) mit peri-Naphthylendiamin Endocarbonylperinone zu erhalten, mißlangen.

2-Phenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-fluorenoncarbonsäure (Formel III g s)

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid in Benzol, gibt zur Lösung 6 Mol $AlCl_3$ und erhitzt noch 20 Minuten unter Rückfluß auf

[1]) a. a. O.

dem Wasserbad. Dabei nimmt die Lösung eine violettrote Farbe an. Man gießt in Wasser, vertreibt das Benzol durch Wasserdampf, filtriert und kocht den orangeroten Rückstand — die violette Färbung verschwindet bei der Destillation — zur Entfernung von $Al(OH)_3$ mit verd. HCl aus. Nach gründlichem Waschen mit heißem Wasser wird getrocknet und in Benzol aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich gut ausgebildete orangerote Krystalle vom Schmp. 312° ab. Mit konz. Schwefelsäure tritt eine Violettfärbung ein, die sehr bald in Weinrot übergeht. Das Produkt löst sich in heißem Alkohol mit orangegelber Farbe. Ausbeute 70%.

0,097 g Subst.: 0,304 g CO_2, 0,0368 g H_2O.

$C_{32}H_{18}O_3$ Ber. C 85,3 H 4,0 Gef. C 85,47 H 4,25

Ein Versuch mit nur 3 Mol $AlCl_3$ gab zwar eine rotbraune Lösung, die bei der Wasserdampfdestillation wesentlich heller wurde und schließlich zu einem gelben Rückstand führte, der aber im wesentlichen Ausgangsmaterial war.

Der Ringschluß des zweiten Carboxyls kann mit viel Aluminiumchlorid durchgeführt werden und ergibt mit nur mäßiger Ausbeute ein tief rotes Difluorenon, dessen Schmelzpunkt gegen 321° liegt. Die nähere Untersuchung wurde vorläufig zurückgestellt.

Der I. G. Farbenindustrie, Werk Hoechst, danken wir für die Überlassung von Materialien.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Friedrich Schiller-Universität Jena

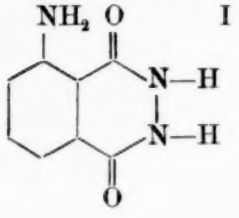
Das cyclische Chinolinsäure-hydrazid und verwandte Substanzen

Von **Karl Gleu** und **Kurt Wackernagel**

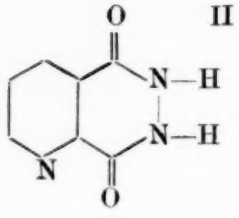
(Eingegangen am 11. Januar 1937)

A. Allgemeiner Teil

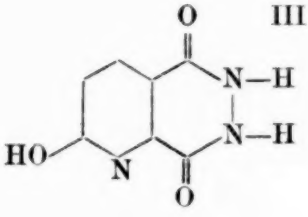
Die auffallende Fluorescenz[1]) und Chemilumineszenz[2]) des 3-Aminophthalsäure-hydrazids (I) führt zu der Fragestellung, wie sich analog gebaute Hydrazide mit basischer Gruppe in Hinblick auf Fluorescenz und Chemilumineszenz verhalten. Die einfachsten Vertreter dieser Art sind cyclische Hydrazide von Pyridin-ortho-dicarbonsäuren, von denen in dieser Arbeit beschrieben werden das Chinolinsäure-hydrazid (II), das 6-Oxy-chinolinsäure-hydrazid (III) und Halogenderivate der letzteren Substanz (IV).



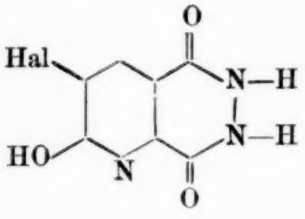
I



II



III



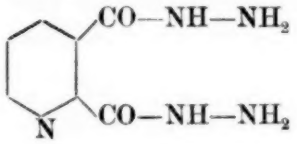
IV

[1]) Th. Curtius u. A. Semper, Ber. **46**, 1171 (1913).

[2]) H. O. Albrecht, Ztschr. physik. Chem. **136**, 321 (1928); K. Gleu u. K. Pfannstiel, dies. Journ. **146**, 137 (1936).

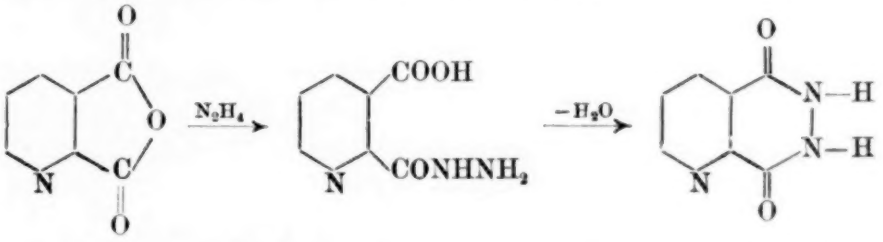
I. Chinolinsäure-hydrazid

Von der Chinolinsäure haben Meyer und Mally[1]) ein leicht wasserlösliches Dihydrazid vom Schmp. 224° beschrieben



als Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Chinolinsäure-dimethylester. Das cyclische Monohydrazid (II) war bisher unbekannt. Dieses cyclische Hydrazid entsteht nun, wie wir gefunden haben, leicht bei der Umsetzung von Chinolinsäure-anhydrid mit sehr verdünntem wäßrigen Hydrazin in äquimolekularen Mengen. Zur Darstellung erwärmt man gepulvertes Chinolinsäure-anhydrid mit verdünnter Hydrazinlösung, wobei zunächst klare Auflösung erfolgt. Kurz vor dem Kochen beginnen dann feine weiße Nadeln auszufallen, die reines Chinolinsäure-hydrazid vom Schmp. 309° darstellen.

Chinolinsäure an Stelle des Anhydrids ist bei dieser Darstellungsmethode nicht zu verwenden, da das aus Säure und Hydrazin gebildete Salz in wäßriger Lösung auch beim Kochen beständig ist und keine Kondensation unter Wasserabspaltung erleidet. Beim Anhydrid verläuft die Addition von Hydrazin, auch bei Gegenwart von viel Wasser, erheblich schneller als die Hydrolyse des Anhydrids zur Säure. In erster Phase entsteht die Hydrazidsäure (Auflösung), die sich dann in zweiter Phase beim weiteren Erhitzen unter Wasseraustritt zum cyclischen Hydrazid kondensiert (Abscheidung):



Das cyclische Chinolinsäure-hydrazid ist in Wasser schwer löslich. Dagegen tritt sowohl durch Säuren als auch durch Alkalien leicht Auflösung ein unter Bildung hellgelber Salze.

[1]) H. Meyer u. J. Mally, Monatsh. **33**, 408 (1912).

Aus heißer, stark salzsaurer Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat wasserfrei aus in Form kleiner gelber Krystalle, die beim Kochen mit Wasser unter Salzsäureabspaltung in das weiße Hydrazid übergehen. Das Chlorhydrat besitzt denselben Schmelzpunkt von 309° wie das freie Hydrazid, da vor dem Schmelzen die Salzsäure abgegeben wird, in Analogie zu dem Verhalten des 3-Aminophthalsäure-hydrazid-chlorhydrates[1]).

Im Gegensatz zu dem 3-Aminophthalsäure-hydrazid zeigt nun das Chinolinsäure-hydrazid keine Spur von Fluorescenz weder bei Tageslicht noch unter der Quarzlampe. Dies gilt für die sauren und alkalischen Lösungen ebenso wie für die feste Substanz. Zum Vergleich sei erwähnt, daß auch die Chinolinsäure und ihr Anhydrid nicht im geringsten fluorescieren, während das Chinolinsäure-imid eine minimale Fluorescenz zeigt, deren Intensität aber, verglichen mit der auffallend starken Fluorescenz des 3-Aminophthal-imids[2]), als praktisch verschwindend gering bezeichnet werden muß. Das Unvermögen des Chinolinsäure-hydrazids zu fluorescieren macht die Tatsache verständlich, daß diese Substanz keine Chemiluminescenz liefert. Bei der Oxydation mit den verschiedensten Mitteln unter den verschiedensten Bedingungen konnte keine Spur von Leuchten beobachtet werden.

II. 6-Oxychinolinsäure-hydrazid

Von den Derivaten der Chinolinsäure haben wir die 6-Oxychinolinsäure und deren Monohalogen-Substitutionsprodukte in Hinblick auf die Bildung cyclischer Hydrazide untersucht. Die 6-Oxychinolinsäure ist vor langer Zeit von Koenigs und Koerner[3]) durch Alkalischmelze aus der Chinolinsäure hergestellt worden. Eine nähere Bearbeitung hat diese Säure bis heute nicht erfahren, so daß selbst die einfachsten Derivate wie Ester, Anhydrid, Imid, Halogen-Substitutionsprodukte usw. nicht beschrieben sind. Da wir derartige Derivate der 6-Oxychinolinsäure zum Teil als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Hydrazide brauchten, so

[1]) K. Gleu u. K. Pfannstiel, dies. Journ. **146**, 140 (1936).
[2]) H. Kauffmann u. A. Beisswenger, Ber. **36**, 2496 (1903).
[3]) W. Koenigs u. G. Koerner, Ber. **16**, 2152 (1883).

mußte die Kenntnis auf diesem bisher vernachlässigten Gebiet zunächst ergänzt werden, worüber sich am Schluß dieser Arbeit einige Angaben finden.

Die Darstellung des cyclischen 6-Oxychinolinsäure-hydrazids kann auf zwei verschiedene Weisen erfolgen. Entweder erwärmt man den Dimethylester der 6-Oxychinolinsäure mit überschüssigem Hydrazinhydrat, oder man setzt das Anhydrid mit 1 Mol Hydrazin in verdünnt wäßriger Lösung um. Bei der Darstellung aus dem Ester und überschüssigem Hydrazinhydrat entsteht zunächst das Hydrazinsalz des Hydrazids als gelbe, leicht wasserlösliche Verbindung, aus der durch Säure das freie Hydrazid gefällt wird.

Das 6-Oxychinolinsäure-hydrazid ist eine weiße mikrokrystalline Substanz, die in Wasser und auch Säuren (Gegensatz zum Chinolinsäure-hydrazid) äußerst schwer löslich ist. Bei alkalischer Reaktion folgt leicht Auflösung unter Bildung gelber Salze. Der Schmelzpunkt ist nicht genau bestimmbar, da über 400° Verkohlung eintritt.

Ebenso wie das Chinolinsäure-hydrazid fluoresciert das 6-Oxyderivat nicht und zeigt auch keine Chemilumineszenz. Die Nichtfluorescenz des 6-Oxychinolinsäure-hydrazids ist insofern auffallend, als die 6-Oxychinolinsäure, ihr Anhydrid und das entsprechende Imid durch eine starke Fluorescenz ausgezeichnet sind (Gegensatz zur Chinolinsäure). Die Farbe der Fluorescenz dieser Verbindungen ist im allgemeinen violett und schwankt etwas je nach den Bedingungen, unter denen die Fluorescenz durch die Quarzlampe erzeugt wird.

III. 5-Halogen-6-Oxychinolinsäure-hydrazide

Durch Einwirkung von Halogen auf die 6-Oxychinolinsäure gelangt man nicht zu den Monohalogenderivaten in 5-Stellung, sondern unter Kohlendioxyd-Abspaltung bilden sich sofort die 6-Oxy-3,5-dihalogen-pikolinsäuren. Im Falle der Jodierung ist diese Tatsache bereits durch Dohrn und Diedrich[1]) festgestellt worden. Sie gilt ebenso für die Bromierung und Chlorierung. Um zu den Monohalogen-6-Oxychinolinsäuren zu gelangen, muß man also die Kohlendioxyd-Abspaltung in

[1]) M. Dohrn u. P. Diedrich, A. 494, 287 u. 295 (1932).

3-Stellung verhindern. Dies gelingt durch Halogenierung des Dimethylesters der 6-Oxychinolinsäure, wobei die 6-Oxy-5-Halogen-chinolinsäure-dimethylester entstehen, die beim Umsatz mit Hydrazinhydrat die gesuchten Hydrazide liefern.

Diese in 5-Stellung halogenierten 6-Oxychinolinsäurehydrazide verhalten sich dem halogenfreien Körper weitgehend analog. Sie sind mikrokrystalline, farblose bis schwach gelbliche Substanzen, die sich über 400° unter Verkohlung zersetzen. Basische Eigenschaften besitzen sie nicht, so daß sie in Säuren wie in Wasser praktisch unlöslich sind. Mit Alkalien tritt dagegen unter Salzbildung leicht Lösung ein.

Die festen Substanzen bleiben unter der Quarzlampe völlig dunkel; auch die alkalischen Lösungen zeigen keine Fluorescenz und bei der Oxydation keine Chemiluminescenz. Demgegenüber fluorescieren die freien 5-Halogen-6-Oxychinolinsäuren und ihre Ester ausgesprochen mit im allgemeinen violettem Farbton.

Zusammenfassend läßt sich über Körper vom Typus des cyclischen Chinolinsäure-hydrazids sagen, daß sie keine Spur Fluorescenzvermögen besitzen weder im festen Zustand noch in Lösung. Dies gilt selbst für die Hydrazide von solchen Säuren, die in freier Form oder in Gestalt anderer Derivate zu kräftiger Fluorescenz anregbar sind (z. B. 6-Oxychinolinsäure). Entsprechend dem Nichtvorhandensein von Fluorescenz bei derartigen Hydraziden liefert die Oxydation dieser Verbindungen auch keine Chemiluminescenz.

B. Zusammenstellung der Substanzen

I. Hydrazide

1. Chinolinsäure-hydrazid, $C_7H_5O_2N_3$ (163,1)

Ber. N 25,77 Gef. N 26,04

Durch Erwärmen von Chinolinsäure-anhydrid und Hydrazin in äquimolekularen Mengen in verdünnt wäßriger Lösung. Dünne farblose Nadeln. Schmp. 309°.

2. Chinolinsäure-hydrazid-chlorhydrat, $C_7H_5O_2N_3HCl$ (199,5)

Ber. N 21,05 Gef. N 20,99

Aus der stark salzsauren Lösung des Hydrazids in gelben Kryställchen, die beim Erwärmen mit Wasser unter Salzsäure-

abspaltung in das farblose Hydrazid übergehen. Schmp. 309° wie das freie Hydrazid, da vor dem Schmelzen die Salzsäure abgegeben wird.

3. 6-Oxychinolinsäure-hydrazid, $C_7H_5O_3N_3$ (179,1)

Ber. N 23,40 Gef. N 23,65

Darstellung entweder aus 6-Oxychinolinsäure-anhydrid und Hydrazin in verdünnt wäßriger Lösung oder aus dem 6-Oxychinolinsäure-dimethylester und Hydrazinhydrat. Farblose lockere, sternchenförmige oder fächerartige Kryställchen ohne basische Eigenschaften. Zersetzt sich unter Verkohlung über 400° ohne definierten Schmelzpunkt.

4. 6-Oxy-5-Chlor-Chinolinsäure-hydrazid, $C_7H_4O_3N_3Cl$ (213,5)

Ber. N 19,67 Gef. N 19,79

Entsteht aus dem 6-Oxy-5-Chlor-Chinolinsäure-dimethylester und Hydrazinhydrat. Farblose mikrokrystalline Substanz, die ohne definierten Schmelzpunkt zwischen 380 und 400° verkohlt.

5. 6-Oxy-5-Brom-Chinolinsäure-hydrazid, $C_7H_4O_3N_3Br$ (258,1)

Ber. N 16,28 Gef. N 16,45

Aus 6-Oxy-5-Brom-Chinolinsäure-dimethylester und Hydrazinhydrat. Farbloser mikrokrystalliner Körper von ähnlichen Eigenschaften wie die entsprechende Chlorverbindung. Zwischen 400 und 450° Zers. unter Verkohlung.

6. 6-Oxy-5-Jod-Chinolinsäure-hydrazid, $C_7H_4O_3N_3J$ (305,0)

Ber. N 13,77 Gef. N 13,90

Wird erhalten beim Erwärmen von 6-Oxy-5-Jod-Chinolinsäure-dimethylester mit Hydrazinhydrat. Schwach gelbliche Substanz, die zwischen 420 und 450° verkohlt.

II. Derivate der 6-Oxychinolinsäure

1. 6-Oxychinolinsäure-dimethylester, $C_9H_9O_3N$ (211,1)

Ber. N 6,64 Gef. N 6,68

Durch etwa 2-stündiges Kochen von 6-Oxychinolinsäure in Methylalkohol mit konz. Schwefelsäure. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 158°.

2. 6-Oxychinolinsäure-anhydrid, $C_7H_3O_4N$ (165,0)

Ber. N 8,49 Gef. N 8,51

Aus der O-Acetylverbindung in benzolischer Lösung unter Einleiten von Salzsäuregas, wobei sich das entacetylierte Anhydrid in Form kleiner Krystalle abscheidet[1]). Schwer löslich in Benzol im Gegensatz zur Acetylverbindung. Schmp. 245°.

3. 6-Acetoxy-Chinolinsäure-anhydrid, $C_9H_5O_5N$ (207,0)

Ber. N 6,76 Gef. N 6,79

Beim Erwärmen von 6-Oxychinolinsäure mit Essigsäureanhydrid erfolgt die Anhydridbildung unter gleichzeitiger Acetylierung. Zur Isolierung wird das überschüssige Lösungsmittel weitgehend abgedampft und die zurückbleibende Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach längerem Stehen krystallisiert das acetylierte Anhydrid in farblosen, zu Sternen angeordneten Nadeln, die bei 109° schmelzen. An feuchter Luft wird die Acetylgruppe leicht abgespalten. Das reine acetylierte Anhydrid ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in der Wärme auch gut löslich in Benzol. Teilweise hydrolysierte Produkte lösen sich in heißem Benzol nicht mehr vollständig.

4. 6-Oxychinolinsäure-imid, $C_7H_4O_3N_2$ (164,0)

Ber. N 17,07 Gef. N 17,23

Aus der O-Acetylverbindung durch 2-stündiges Erwärmen mit Formamid auf 160°. Zur Reinigung wird aus Eisessig–Wasser 1 : 1 umkrystallisiert. Gelblich weiße, fein krystalline Substanz vom Schmp. 334°.

5. 6-Acetoxy-Chinolinsäure-imid, $C_9H_6O_4N_2$ (206,0)

Ber. N 13,59 Gef. N 13,63

Durch Erwärmen von 6-Acetoxy-Chinolinsäure-anhydrid in Essigsäureanhydrid mit Acetamid auf 120—125°. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Weiße, fein krystalline Substanz, die bei 257° schmilzt.

---

[1]) Die direkte Anhydridbildung durch trockenes Erhitzen erfolgt bei der 6-Oxychinolinsäure weitaus schwerer als bei der Phthalsäure, und auch noch schwerer als bei der Chinolinsäure. So tritt beim stundenlangen Erwärmen der 6-Oxychinolinsäure auf 200° kein merklicher Gewichtsverlust ein.

6. 6-Oxy-5-Chlor-Chinolinsäure, $C_7H_4O_5NCl$ (217,5)

Ber. N 6,44 Gef. N 6,55

Aus dem Dimethylester durch Verseifung mit kochender Natronlauge. Krystallisiert aus schwacher Schwefelsäure in weißen Nadeln und schmilzt bei 228° unter Gasentwicklung und Zersetzung.

7. 6-Oxy-5-Chlor-Chinolinsäure-dimethylester, $C_9H_8O_5NCl$ (245,5)

Ber. N 5,71 Gef. N 5,84

Zur Darstellung leitet man in die warme wäßrige Lösung des 6-Oxychinolinsäure-dimethylesters Chlor ein, bis Fällung erfolgt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser mit geringem Alkoholzusatz schöne Nadeln vom Schmp. 163°.

8. 6-Oxy-5-Brom-Chinolinsäure, $C_7H_4O_5NBr$ (262,0)

Ber. N 5,34 Gef. N 5,17

Durch alkalische Verseifung des Dimethylesters und Umkrystallisieren aus schwacher Schwefelsäure. Weiße kleine Nadeln, die bei 229° u. Zers. und Gasentwicklung schmelzen.

9. 6-Oxy-5-Brom-Chinolinsäure-dimethylester, $C_9H_8O_5NBr$ (290,0)

Ber. N 4,82 Gef. N 5,04

Beim Zusatz von Bromwasser zu der warmen wäßrigen Lösung des 6-Oxychinolinsäure-dimethylesters bis zur bleibenden Färbung. Nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schöne weiße Nadeln vom Schmp. 182°.

10. 6-Oxy-5-Jod-Chinolinsäure, $C_7H_4O_5NJ$ (309,0)

Ber. N 4,53 Gef. N 4,47

Durch Verseifung des Dimethylesters und Krystallisieren aus schwacher Schwefelsäure. Gelblich weiße, zu Sternchen angeordnete kleine Krystallnadeln, Schmp. 235° u. Zers. und Gasentwicklung.

11. 6-Oxy-5-Jod-Chinolinsäure-dimethylester, $C_9H_8O_5NJ$ (337,0)

Ber. N 4,16 Gef. N 4,30

Beim Zusatz von salzsaurer Jodchloridlösung zu der warmen sodaalkalischen Lösung des 6-Oxy-Chinolinsäure-dimethyl-

esters [1]). Aus Alkohol weiße kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 216°.

Die Darstellung der für diese Arbeit als Ausgangsmaterial erforderlichen Chinolinsäure erfolgte durch Oxydation von 8-Oxychinolin mit konz. Salpetersäure in Anlehnung an das D.R.P 455386 (Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel) vom 9. 9. 1924, ausgegeben am 1. 2. 1928.

Der Chinosolfabrik Hamburg-Billbrook danken wir für das Entgegenkommen beim Bezug von 8-Oxychinolin.

[1]) Wegen der Vorteile von Jodchlorid für Jodierungszwecke vgl. K. Gleu u. W. Jagemann, dies. Journ. **145**, 258 (1936).

Berichtigung

In der Arbeit von Burckhardt Helferich, Eine Ditritylverbindung der Fructose, dies. Journ. [2] **147**, 62, Zeile 11 von oben muß es heißen:

$C_{44}H_{40}O_6$ (664,3) Ber. C 79,48

[statt $C_{48}H_{38}O_6$ (650,3) Ber. C 79,35]

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 148, Heft 4—6 23. März 1937

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität São Paulo, Brasilien

Über Dioxanate der Halide der Alkalimetalle und des Ammoniums

IV. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans[1])

Von **Heinrich Rheinboldt**, **Alfred Luyken** und **Herbert Schmittmann**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 23. November 1936)

Molekülverbindungen der Alkali- und Ammoniumhalide mit Äthern scheinen nicht bekannt zu sein. Wir haben daher die Verbindungsfähigkeit dieser Salze mit Dioxan untersucht und die in nachstehender Zusammenstellung angeführten Verbindungen auf präparativem Wege erhalten:

$LiCl.1(C_4H_8O_2)$	$LiBr.1(C_4H_8O_2)$	$LiJ.2(C_4H_8O_2)$
NaCl —	NaBr —	$NaJ.3(C_4H_8O_2)$
KCl —	KBr —	$KJ.1(C_4H_8O_2)$
$[NH_4]Cl$ —	$[NH_4]Br$ —	$[NH_4]J.2(C_4H_8O_2)$

Während sich alle Halide des Lithiums mit Dioxan zu recht beständigen Verbindungen vereinigen, von denen die des Chlorids und Bromids sowohl unmittelbar aus den Komponenten wie aus alkoholischer Lösung durch Zugabe von Dioxan darstellbar sind, konnten von den Chloriden und Bromiden des Natriums, Kaliums und Ammoniums keine Verbindungen erhalten werden. Das Lithium leitet auch in dieser Beziehung zu den Elementen der zweiten Gruppe des periodischen Systems über, deren Halide sich alle leicht mit Dioxan verbinden. Dagegen vereinigen sich sämtliche Jodide dieser Gruppe mit Dioxan zu Verbindungen, deren Beständigkeit jedoch sehr ver-

[1]) I. Mitt.: dies. Journ. (2) **129**, 268 (1931); II. Mitt.: dies. Journ. (2) **129**, 273 (1931); III. Mitt.: dies. Journ. (2) **133**, 284 (1932).

schieden ist. Am beständigsten ist das durch Ausfällung aus alkoholischer Lösung darstellbare Dioxanat des Lithiumjodids. Das ziemlich beständige Dioxanat des Natriumjodids, das in seiner Zusammensetzung der Molekülverbindung mit Aceton gleicht[1]), wird sowohl unmittelbar aus den Komponenten wie durch Ausfällung aus der alkoholischen Lösung des Jodids mittels Dioxan erhalten. Das Dioxanat des Kaliumjodids, erhalten durch Ausfällung aus der methylalkoholischen Lösung des Jodids, ist dagegen recht unbeständig und verliert bei Raumtemperatur schon innerhalb weniger Stunden seinen Dioxangehalt vollkommen. Wie aus dem Diagramm der Fig. 1, das den prozentualen Gewichtsverlust des Dioxanates in Abhängigkeit vom Zeitverlaufe bei konstanter Temperatur darstellt, zu entnehmen ist, verläuft der Abbau des Dioxanates

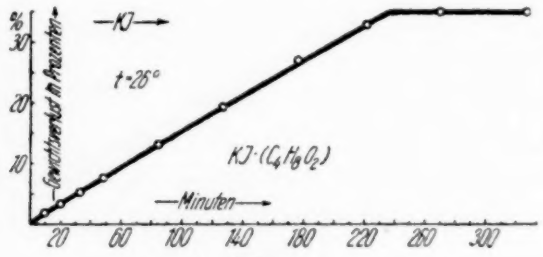


Fig. 1

ganz gleichmäßig, abgesehen von den ersten 10 Minuten, wo es sich um die Abgabe von Spuren oberflächlich anhaftenden Dioxans handelt. Das Dioxanat des Ammoniumjodids, erhalten durch Ausfällung aus der methylalkoholischen Lösung des Jodids, ist wiederum beständiger und gleicht hierin etwa dem des Natriumjodids.

Versuche

Das Handelsdioxan (I. G. Farbenindustrie A.G.) wurde nach dem Verfahren von Ernst Eigenberger[2]) gereinigt und über Natrium aufbewahrt. Die als Lösungsmittel verwendeten Alkohole müssen absolut wasserfrei sein; der Äthylalkohol wurde durch mehrstündiges Kochen über Calciumfeilspänen, der Methylalkohol durch wiederholte Destillation über Natriummethylat restlos entwässert. Alle Salze kamen im

[1]) H. E. Patten, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 961; H. Finkelstein, Ber. **43**, 1528 (1910); K. Shipsey u. E. A. Werner, Chem. Zentralbl. **1913**, II, 1132.

[2]) Dies. Journ. (2) **130**, 78 (1931).

fein gepulverten Zustand zur Verwendung und wurden durch mehrtägiges Verweilen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

1. Lithiumchlorid und Dioxan

a) Darstellung des Dioxanats aus den Komponenten. Wasserfreies Lithiumchlorid wurde mit überschüssigem Dioxan einige Stunden am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsabschluß gekocht. Darauf wurde, nachdem der größte Teil des Salzes in Lösung gegangen war, die heiße Lösung vom Rückstand durch Filtration durch eine erwärmte Glassinternutsche getrennt. Beim Erkalten der Lösung krystallisierten schöne Krystallnadeln aus, die unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und durch Überleiten eines scharf getrockneten Luftstromes getrocknet wurden.

0,4537 g Subst.: 0,1880 g Li_2SO_4. — 0,2707 g Subst.: 0,2953 g AgCl.

$LiCl.1(C_4H_8O_2)$ = 130,46 Ber. Li 5,32 Cl 27,18
Gef. „ 5,23 „ 26,98

Li : Cl = 1 : 1,0097

b) Darstellung des Dioxanats aus äthylalkoholischer Lösung. Zu einer bei Siedehitze gesättigten Lösung von Lithiumchlorid in absolutem Alkohol wurde etwa das 15-fache Volumen von Dioxan zugegeben. Nach längerem Stehen bei Raumtemperatur krystallisierten schön ausgebildete farblose Nadeln aus, die, wie unter a) beschrieben, weiter behandelt wurden.

0,4920 g Subst.: 0,2043 g Li_2SO_4. — 0,1540 g Subst.: 0,1684 g AgCl.

Ber. Li 5,32 Cl 27,18 Gef. Li 5,24 Cl 27,05

Li : Cl = 1:1,014

Die Substanz ist nach Ausweis der Liebenschen Jodoformprobe frei von Äthylalkohol.

Das Dioxanat des Lithiumchlorids krystallisiert in gut ausgebildeten Nadeln, ist sehr hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Dioxan, ist dagegen unlöslich in absolutem Äther und Schwefelkohlenstoff. Durch Erhitzen auf 120° verliert die Verbindung das Dioxan quantitativ.

2. Lithiumbromid und Dioxan

a) Darstellung des Dioxanats aus den Komponenten. Lithiumbromid löst sich schwieriger in Dioxan als

Lithiumchlorid. Aus einer wie bei 1 a) bereiteten filtrierten heißen gesättigten Dioxanlösung krystallisierten beim Erkalten schöne wasserklare Nädelchen aus, die in der beschriebenen Weise von der Lösung getrennt und getrocknet wurden.

0,4218 g Subst.: 0,1310 g Li_2SO_4. — 0,3088 g Subst.: 0,3285 g AgBr.

$LiBr.1(C_4H_8O_2) = 174{,}92$ Ber. Li 3,97 Br 45,69
Gef. „ 3,92 „ 45,27
Li : Br = 1 : 1,003

b) Darstellung des Dioxanats aus äthylalkoholischer Lösung. Eine filtrierte heißgesättigte Lösung von Lithiumbromid in absolutem Äthylalkohol wurde mit einem großen Überschuß von Dioxan versetzt und unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit einige Tage stehen gelassen. Das Dioxanat krystallisierte im Verlaufe dieser Zeit allmählich aus in Form schöner Nadeln. Aufarbeitung wie bei 1 a).

0,4305 g Subst.: 0,1344 g Li_2SO_4. — 0,4851 g Subst.: 0,5187 g AgBr.

Ber. Li 3,97 Br 45,69 Gef. Li 3,94 Br 45,50
Li : Br = 1 : 1,003

Das Dioxanat des Lithiumbromids bildet wohlausgebildete klare Nadeln, die sehr hygroskopisch sind, sich in Wasser und Alkohol in der Kälte, in Dioxan in der Hitze gut lösen, aber unlöslich sind in Äther und Schwefelkohlenstoff. Bei etwa 145° zersetzt sich die Verbindung.

3. Lithiumjodid und Dioxan

Da Lithiumjodid in Dioxan kaum löslich ist, konnte das Dioxanat nur aus alkoholischer Lösung dargestellt werden. Wird zu einer gesättigten, filtrierten Lösung von wasserfreiem Lithiumjodid in absolutem Äthylalkohol Dioxan im Überschuß zugegeben, so krystallisiert das Dioxanat nach einigem Stehen in Form großer Nadeln aus. Diese wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit von der Lösung getrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,2687 g Subst.: 0,0476 g Li_2SO_4. — 0,2720 g Subst.: 0,2051 g AgJ.

$LiJ.2(C_4H_8O_2) = 309{,}99$ Ber. Li 2,24 J 40,95
Gef. „ 2,24 „ 40,76
Li : J = 1 : 0,995

Die Verbindung ist frei von Äthylalkohol.

Das Dioxanat des Lithiumjodids bildet große wasserklare Nadeln, die sehr hygroskopisch sind, sich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol sehr leicht lösen, aber unlöslich sind in absolutem Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

4. Natriumbromid und Dioxan

Bei Zugabe von überschüssigem Dioxan zu einer Lösung von Natriumbromid in absolutem Methylalkohol bildet sich ein feinpulveriger weißer Niederschlag. Nach dem Abtrennen und Nachwaschen mit Dioxan wurde er kurze Zeit auf einer Tonplatte im Exsiccator getrocknet. Nach Ausweis der Analyse handelt es sich um reines Natriumbromid.

0,1276 g Subst.: 0,2331 g AgBr.

NaBr (102,91) Ber. Br 77,65 Gef. Br 77,74

5. Natriumjodid und Dioxan

a) Darstellung des Dioxanates aus den Komponenten. Natriumjodid ist in der Siedehitze nur in sehr geringer Menge in Dioxan löslich. Es wurden 4 g feingepulvertes Natriumjodid 6 Stunden in 30 g Dioxan unter Rückfluß gekocht, wonach die Hauptmenge noch ungelöst war. Die Lösung wurde siedendheiß durch eine erwärmte Glassinternutsche filtriert; schon nach geringer Abkühlung begannen sich aus ihr Krystalle auszuscheiden. Die Analyse der aus der Lösung ausgefallenen Krystalle sowie des nicht in Lösung gegangenen Anteils des Bodenkörpers ergab, daß sich in beiden Fällen ein Dioxanat gleicher Zusammensetzung gebildet hatte.

A. Krystalle aus der Lösung

0,3224 g Subst. gaben einen Gewichtsverlust (120°) von 0,2051 g und 0,0557 g Na_2SO_4.

B. Krystalle des Rückstandes

0,2315 g Subst.: 0,1322 g AgJ.

$NaJ.3\,(C_4H_8O_2) = 414{,}12$ Ber. Na 5,55 J 30,65 $(C_4H_8O_2)$ 63,79
Gef. „ 5,59 „ 30,87 „ 63,62

$Na : J : (C_4H_8O_2) = 1 : 1{,}001 : 2{,}972$

b) Darstellung des Dioxanates aus äthylalkoholischer Lösung. Zu einer Lösung von 4 g Natriumjodid in 12 g absolutem Alkohol wurde Dioxan zugegeben, wobei sofort feinkörnige Krystalle ausfielen. Die mit dem gleichen Volumen

Dioxan versetzte Lösung blieb 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen, dann wurde die Krystallmasse abgetrennt, mit Dioxan nachgewaschen, auf gebrannten Ton abgestrichen und 1 Stunde im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,2706 g Subst. gaben einen Gewichtsverlust (120°) von 0,1717 g und 0,0461 g Na_2SO_4. — 0,2609 g Subst.: 0,1485 g AgJ.

$NaJ.3(C_4H_8O_2)$	Ber.	Na 5,55	J 30,65	$(C_4H_8O_2)$	63,79
	Gef.	„ 5,52	„ 30,76	„	63,45

$Na : J : (C_4H_8O_2) = 1 : 1{,}009 : 3{,}002$

Das Dioxanat ist relativ beständig; beim offenen Liegen an der Luft verwittern die Krystalle allmählich unter langsamer Abgabe von Dioxan.

6. Kaliumjodid und Dioxan

Zu einer bei 22° gesättigten Lösung von Kaliumjodid in absolutem Methylalkohol wurde Dioxan zugegeben, bis sich ein feinkrystalliner Niederschlag ausschied. Nach etwa 1-stündigem Stehen unter der Lösung wurden die Krystalle abgetrennt, mit Dioxan nachgewaschen, rasch zwischen 2 Platten gebrannten Tones scharf abgepreßt und sofort zur Analyse gebracht.

0,3216 g Subst.: 0,1096 g K_2SO_4. — 0,1787 g Subst.: 0,1641 g AgJ. — 0,5258 g Subst. gaben einen Gewichtsverlust von 0,1853 g.

$KJ.1(C_4H_8O_2) = 254{,}09$	Ber.	K 15,39	J 49,95	$(C_4H_8O_2)$	34,66
	Gef.	„ 15,29	„ 49,64	„	35,24

$K : J : (C_4H_8O_2) = 1 : 1{,}0002 : 1{,}0235$

Das Dioxanat ist außerordentlich unbeständig und verliert beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit seinen Dioxangehalt quantitativ. 0,5258 g Substanz, in einem flachen Wägegläschen in dünner Schicht ausgebreitet, hatten bei 26° nach 235 Minuten den Dioxangehalt restlos abgegeben; vgl. Fig. 1.

7. Ammoniumbromid und Dioxan

Ammoniumbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Wurde zu einer Lösung von 2,2 g Ammoniumbromid in 20 g absolutem Methylalkohol Dioxan zugegeben, so entstand ein feinpulveriger Niederschlag, der nach der Abtrennung von der Lösung mit Dioxan gewaschen und nach kurzem Abpressen zwischen 2 Platten von gebranntem Ton analysiert wurde. Es hatte sich nach Ausweis der Analyse keine Additionsverbindung gebildet.

0,1380 g Subst.: 0,2650 g AgBr.

NH_4Br (97,955)	Ber.	Br 81,58	Gef. Br 81,72

8. Ammoniumjodid und Dioxan

Ammoniumjodid ist kaum löslich in Dioxan. Eine konz. Lösung von Ammoniumjodid in absolutem Methylalkohol wurde mit soviel Dioxan versetzt, bis nach dem Durchschütteln eben eine schwache Trübung bestehen blieb. Nach mehreren Stunden hatte sich eine reichliche Menge eines krystallinen Niederschlages ausgeschieden, der abgetrennt, mit Dioxan nachgewaschen und auf gebranntem Ton im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet wurde.

0,7077 g Subst. verbrauchten 11,21 ccm 0,2 n-H_2SO_4. — 0,1504 g Subst.: 0,1098 g AgJ.

$NH_4J.2(C_4H_8O_2)$ = 321,09 Ber. NH_3 5,304 J 39,53
Gef. „ 5,396 „ 39,46

$NH_3 : J = 1 : 0{,}9812$

Das Dioxanat des Ammoniumjodids bildet kleine rechteckige Plättchen. Die Krystalle sind ziemlich beständig und zeigen erst nach mehrstündigem Liegen an der Luft Anzeichen von Verwitterung.

Mitteilung aus dem Anorgan. Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Über die Anwendung der Auftau-Schmelzmethode auf anorganische Systeme, II

Von **A. Benrath** und **E. Hitzbleck**

Mit 11 Figuren

(Eingegangen am 7. Januar 1937)

Anschließend an den ersten Teil dieser Untersuchungen[1]) haben wir die Auftau-Schmelzmethode angewandt, um ein ternäres System und ein reziprokes Hydratpaar zu studieren.

I. Das ternäre System

$Co(NO_3)_2.4H_2O$—$Zn(NO_3)_2.4H_2O$—$Cd(NO_3)_2.4H_2O$.

Die Ergebnisse wurden in der bekannten Weise im gleichseitigen dreieckigen Prisma dargestellt, indem auf der Dreiecksbasis die Mischungsverhältnisse der Salze, auf den Senkrechten zu dieser Fläche die Auftau- und die Schmelztemperaturen aufgetragen wurden.

Fig. 1 gibt einen Überblick über die Einzelsysteme, deren Zustandsdiagramme ausgearbeitet wurden. Die drei Tetrahydrate sind als Co4, Zn4 und Cd4 bezeichnet.

Bearbeitet wurden also die drei Randsysteme *a*: Co4—Cd4, *b*: Cd4—Zn4, *c*: Zn4—Co4 und die Schnitte *d*: 10% Zn4—90% Co4 + Cd4, *e*: 20% Zn4—80% Co4 + Cd4, *f*: 30% Zn4—70% Co4 + Cd4, *g*: 40% Zn4—60% Co4 + Cd4, *h*: 60% Zn4—40% Co4 + Cd4.

Fig. 2 gibt die Diagramme der Randsysteme.

Cd4 mischt sich weder mit Co4, noch mit Zn4, während Co4 und Zn4 miteinander Mischkrystalle in allen Verhältnissen geben.

[1]) Dies. Journ. (2) **143**, 298 (1935).

Fig. 3 bringt die Schnitte *d*—*h*.

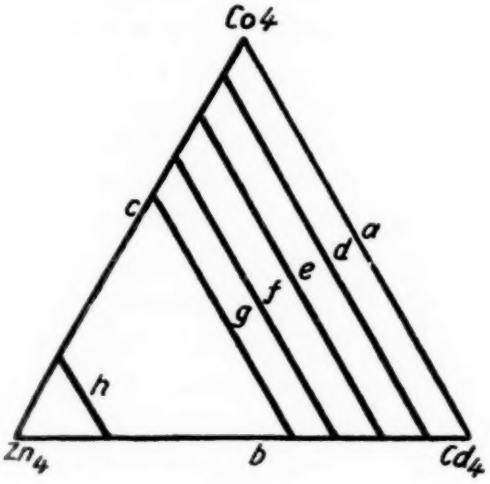
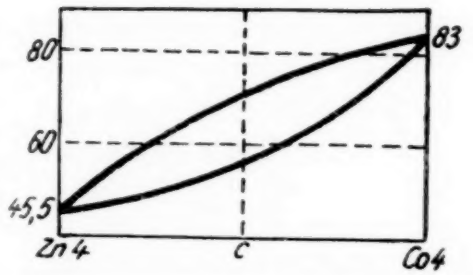
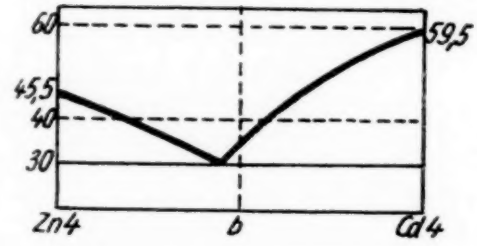


Fig. 1





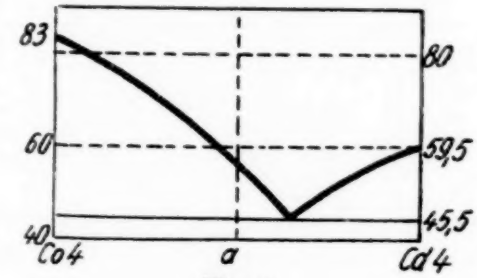
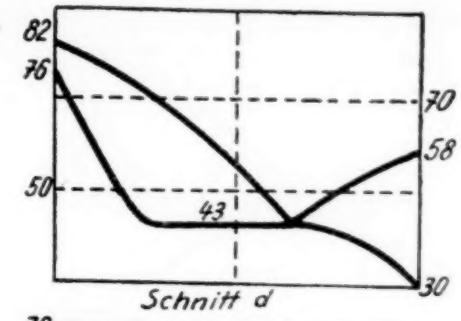
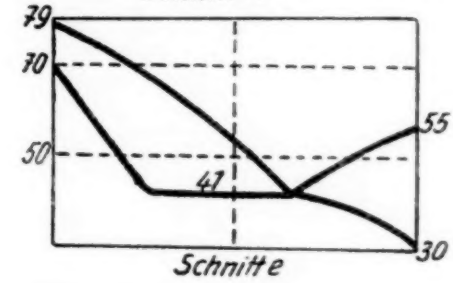
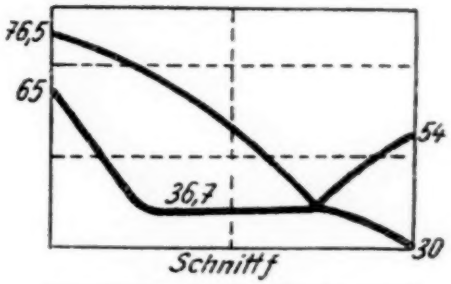
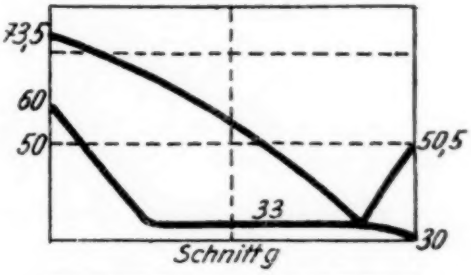


Fig. 2









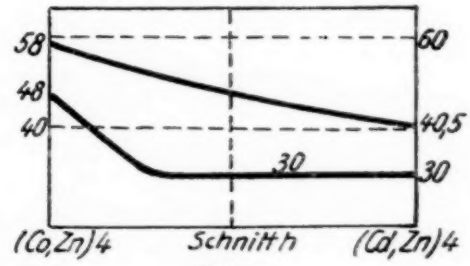


Fig. 3

Die Salzgemische des Schnittes *d* wurden in der Weise hergestellt, daß jeweils 10 Mol-% Zn4 mit 90 Mol-% des Ge-

misches der beiden anderen Salze vermengt wurden, derart, daß das Gemisch 10% Zn4, 9% Cd4, 81% Co4 oder 10% Zn4, 18% Cd4, 72% Co4 usw. enthielt. Ähnlich enthielten die Gemische des Schnittes *e*: 20% Zn4 und 80% des Gemisches der anderen Salze. Wenn man schließlich die räumlichen Diagramme des Gesamtsystems aufbaut, muß man darauf achten, daß die in Fig. 3 gegebenen Teildiagramme in der den Schnitten entsprechenden Weise verkürzt werden müssen.

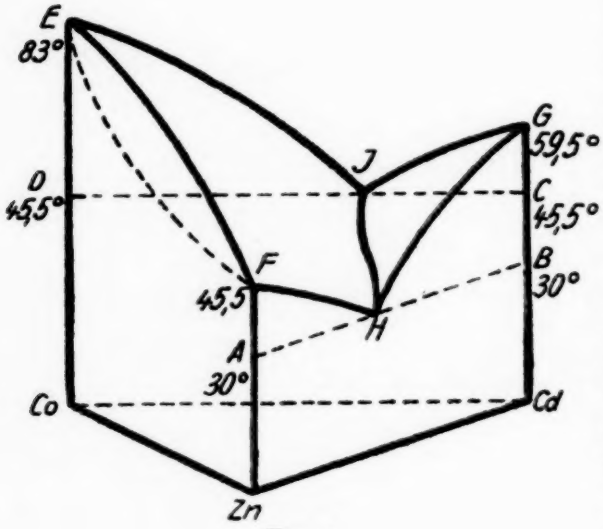


Fig. 4

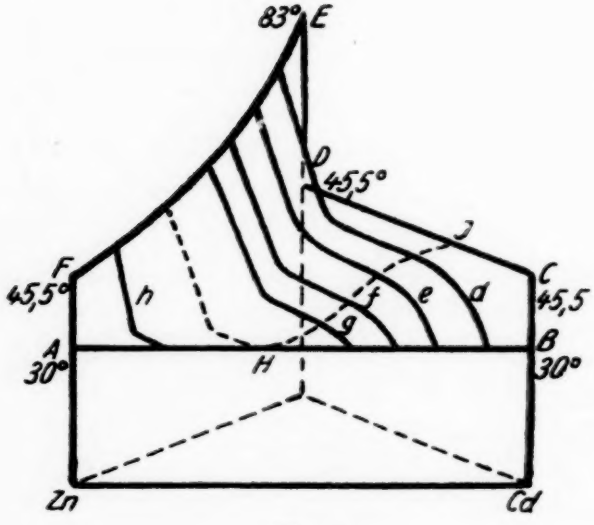


Fig. 5

Fig. 4 gibt das Schmelzdiagramm des ternären Systems. Man erkennt zwei Flächen, die sich in der Linie *J H* schneiden. Auf der Fläche *G J H* schmilzt Cd4, auf der Fläche *E J H* schmelzen die Mischkrystalle von Co4 und Zn4.

Fig. 5 gibt das Auftaudiagramm des Systems.

Das System ist auf der ganzen Fläche monovariant, weil stets mit Dampf und Lösung Cd4 und Mischkrystalle von Co4 und Zn4 im Gleichgewicht stehen. Die eutektische Linie *J H* des Schmelzdiagramms, welche in der Auftaufläche liegt, ist punktiert gezeichnet.

II. Das komplexe Hydratpaar

$$Co(NO_3)_2 . 6\,H_2O + Zn(NO_3)_2 . 4\,H_2O \rightleftarrows Co(NO_3)_2 . 4\,H_2O + Zn(NO_3)_2 . 6\,H_2O$$

Wie in einem reziproken Salzpaar die Anionen und die Kationen, so tauschen sich in dem reziproken Hydratpaar die wasserfreien Salze und die Wasserkomplexe $(H_2O)_4$ und $(H_2O)_6$ gegeneinander aus. Wir haben, wie bei dem reziproken Salzpaar, ein Dreistoffsystem vor uns, weil nur drei Hydrate frei wählbar sind und sich das vierte, der Gleichung entsprechend, aus den drei anderen zwangsläufig ergibt.

Die Ergebnisse wurden in der bekannten Weise mit Hilfe des quadratischen Prismas dargestellt, indem auf der quadratischen Grundfläche die Mischungsverhältnisse der Salze, auf den darauf errichteten Senkrechten die Auftau- und die Schmelztemperaturen aufgetragen werden. Die Tetrahydrate wurden mit Co 4 und Zn 4, die Hexahydrate mit Co 6 und Zn 6 bezeichnet.

Fig. 6 gibt eine Übersicht über die Einzeldiagramme, die ausgearbeitet wurden.

Fig. 7 gibt die vier Randsysteme. *A*: Co 4—Co 6 mischen sich nicht miteinauder. Der Ast des Co 6 ist zwar wahrscheinlich vorhanden[1]), aber so klein, daß er mit der angewandten Methode nicht zu ermitteln ist. *B*: Co 6 und Zn 6 bilden miteinander Mischkrystalle in begrenzten Verhältnissen. Eine Mischungslücke ist deutlich zu erkennen. *C*: Zn 4 und Zn 6 verhalten sich ähnlich wie die ihnen entsprechenden kobalthaltigen Systeme, so daß der Ast des Zn 6 praktisch wegfällt. *D*: Zn 4 und Co 4 bilden Mischkrystalle in allen Verhältnissen.

Fig. 8 gibt die Schnitte *a* bis *f*. Ähnlich wie in dem Randsystem *A* der Ast des Co 6 verschwindet, so bildet sich auch in den Systemen, welche Mischkrystalle Co 4/Zn 4 neben kobaltreichen Mischkrystallen Co 6/Zn 6 enthalten, kein Ast des Hexahydrats aus, während die zinkreichen Mischkrystalle Zn 6/Co 6 ein ausgedehntes Schmelzgebiet besitzen.

Fig. 9 bringt die Schnitte *g*, *h*, *i*.

---

[1]) Vgl. A. Sieverts u. W. Petzold, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **212**, 233 (1933).

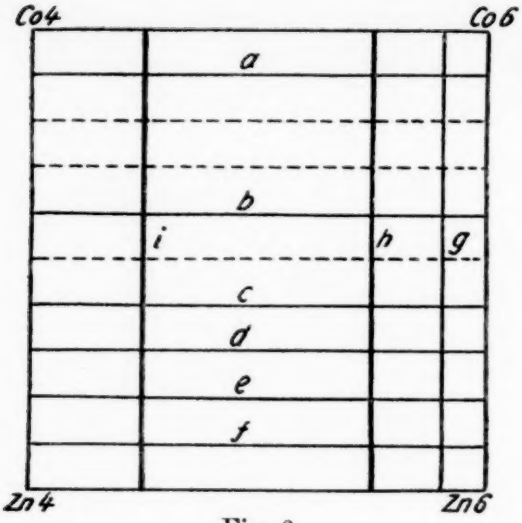


Fig. 6

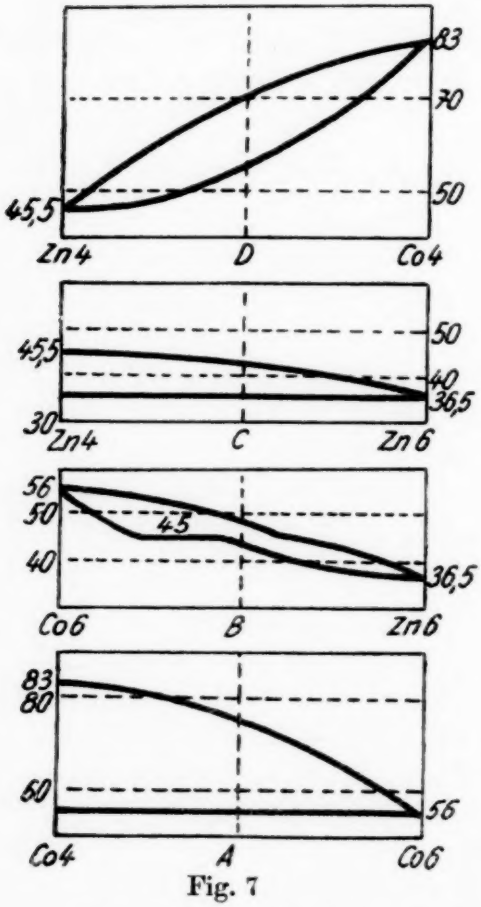


Fig. 7

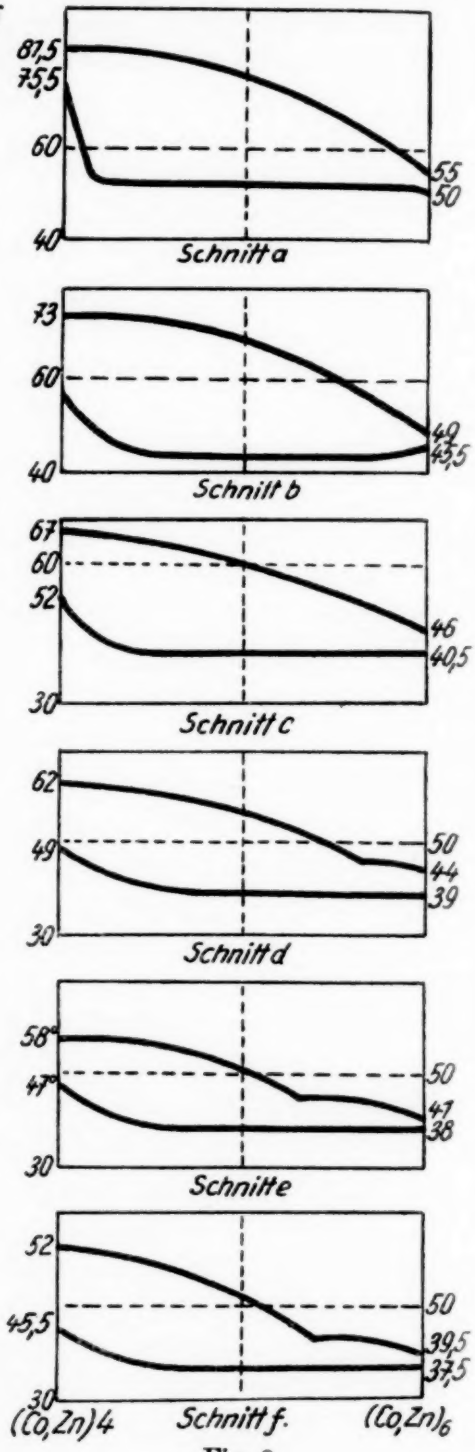


Fig. 8

Die kleine Mischungslücke in Schnitt *g* ist deutlich zu erkennen, bei *h* ist sie nicht mehr vorhanden, während hier

eine kleine Einschnürung der Schmelzkurve darauf hindeutet, daß der Hexahydratast bis zu 25% Tetrahydrat hinüberreicht.

Fig. 10 gibt das Schmelzdiagramm des gesamten Systems. Es besteht aus einem kleinen Feld, auf welchem die zinkreichen Mischkrystalle der Hexahydrate schmelzen, und einem großen, auf dem die Mischkrystalle der Tetrahydrate schmelzen. Die kobaltreichen Mischkrystalle der Hexahydrate haben nur ein

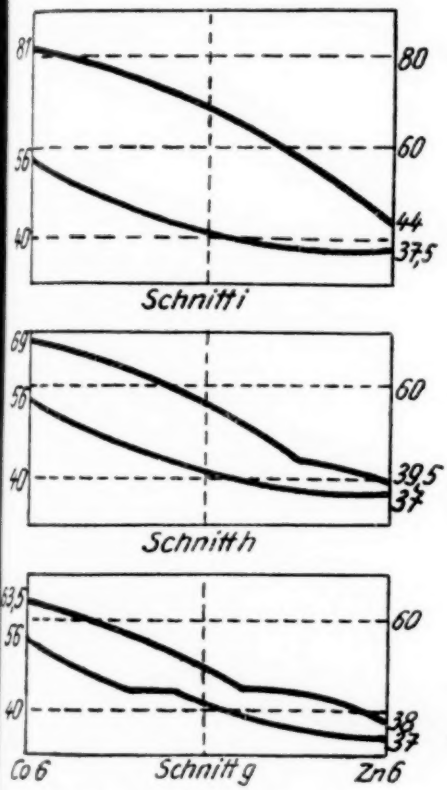


Fig. 9

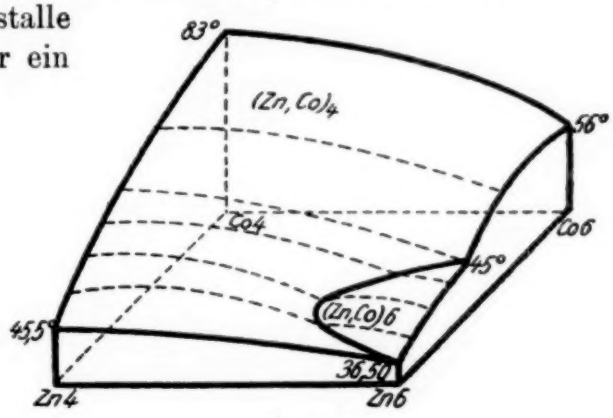


Fig. 10

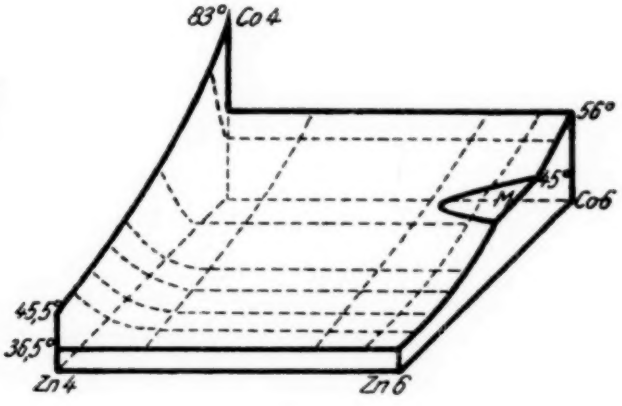


Fig. 11

so schmales Feld, daß es mit der hier angewandten Methode nicht ermittelt werden kann.

Fig. 11 gibt das Auftaudiagramm des gesamten Systems. Es besteht aus zwei Flächen. Das kleine Feld *M* gibt die Mischungslücke, in welcher das System invariant ist, weil mit Dampf und Lösung die beiden Grenzmischkrystalle der Hexahydrate und die Mischkrystalle der Tetrahydrate im Gleichgewicht stehen. In dem großen Felde sind mit Dampf und Schmelze die Mischkrystalle der Tetrahydrate und nur eine

Art von Mischkrystallen der Hexahydrate im Gleichgewicht, so daß im Bereich dieser Fläche das System monovariant ist. Diese Fläche hat große Ähnlichkeit mit der früher beschriebenen Auftaufläche des reziproken Salzpaares

$$Mg(ClO_4)_2 . 6H_2O + Ni(NO_3)_2 . 6H_2O \rightleftarrows Mg(NO_3)_2 . 6H_2O + Ni(ClO_4)_2 . 6H_2O \text{ [1]}.$$

Dieses System ist aber beim Auftauen durchweg monovariant, weil die Perchlorate sowohl als auch die Nitrate sich in allen Verhältnissen mischen.

---

[1] a. a. O.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des Homo-o-veratrumaldehyds und eine neue Darstellungsweise des o-Veratrumaldehyds

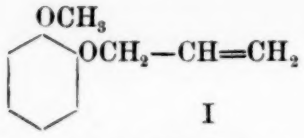
Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 20. Januar 1937)

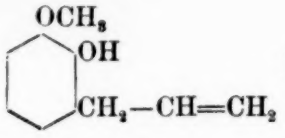
Die Phenolallyläther lagern sich nach Claisen[1]) beim Erhitzen in Oxyallylbenzole um, wobei die Allylgruppe von der Seitenkette in den Benzolkern wandert. Ich benutzte diese Reaktion schon vor längerer Zeit[2]) zur Synthese der zur Anetholgruppe gehörenden Verbindungen wie des Elemicins und Isoelemicins. Auch habe ich durch diese Reaktion gewonnene Allyl- und Propenylverbindungen durch Ozonisierung in der Seitenkette oder im Kern substituierten Aldehyden übergeführt. Die Ausbeuten waren jedoch damals sehr schlecht, so daß eine präparative Darstellung der Aldehyde auf diesem Wege nicht möglich war. Durch die Untersuchungen von Hahn und Wassmuth[3]) sind nun die experimentellen Bedingungen festgestellt worden, unter denen man in den meisten Fällen die Ozonisationen zu den entsprechenden Aldehyden mit guten Ausbeuten durchführen kann. Dies veranlaßte mich, auf diesem Wege den noch unbekannten Homo-o-veratrumaldehyd zu synthetisieren und eine bequeme Darstellungsweise des o-Veratrumaldehyds auszuarbeiten.

Der durch Erhitzen von Guajacol mit Allylbromid entstehende Allylguajacoläther (I) lagert sich beim Erhitzen in o-Allylguajacol (II) um, woraus man mittels Dimethylsulfat das

[1]) Ann. Chem. **401**, 21 (1913).
[2]) Ann. Chem. **414**, 250 (1919).
[3]) Ber. **67**, 696 (1934).

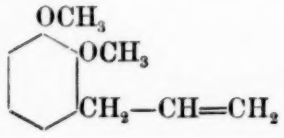


I

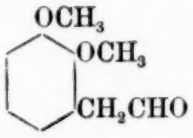


II

o-Allylveratrol (III) erhält. Bei der Ozonisierung dieser Verbindung entsteht der Homo-o-veratrumaldehyd (IV). Es gelang, diesen Aldehyd auch nach einer anderen Methode zu gewinnen,

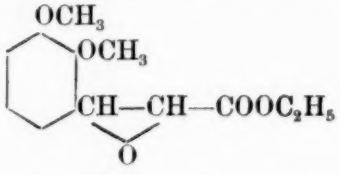


III



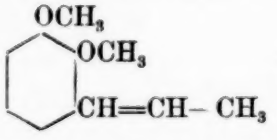
IV

indem der o-Veratrumaldehyd nach Claisen[1]) mit Chloressigsäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium zum 2,3-Dimethoxyphenylglycidsäureäthylester (V) kondensiert wurde.

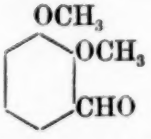


V

Die Verbindung geht durch Verseifen und Erhitzen infolge intramolekularer Umlagerung in Homo-o-veratrumaldehyd (IV) über. o-Allylveratrol (III) liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Natriumhydroxyd o-Isoeugenol (VI), dessen Ozonisierung in guter Ausbeute den o-Veratrumaldehyd (VII) liefert. Es



VI



VII

ist dies die bequemste Darstellungsweise des o-Veratrumaldehyds. Aus dem Aldehyd gewann ich durch Kondensation mit Hippursäure, darauffolgende Spaltung und Oxydation nach meiner Methode[2]) die 2,3-Dimethoxyphenylessigsäure.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung des Allylguajacoläthers wurden 60 g Guajacol in 200 ccm getrocknetem Aceton gelöst, 50 g Allylbromid und 55 g gepulvertes Kaliumcarbonat hinzugefügt und 8 Stunden

[1]) Ber. **38**, 699 (1906).
[2]) Ann. Chem. **370**, 368 (1910).

lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit viel Wasser versetzt und öfters ausgeäthert. Die ätherischen Lösungen wurden zweimal mit 10%iger Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei der Äther unter 10 mm Druck bei 119—120° überging. Ausbeute 51 g.

Mir standen größere Mengen von Allylchlorid zur Verfügung; bei der Durchführung der Reaktion mit Allylchlorid sank jedoch die Ausbeute auf 30 g. Durch den Kunstgriff, daß man dem Reaktionsgemisch Jodnatrium zufügte, konnte aber eine noch größere Ausbeute als mit Allylbromid erhalten werden. Dieses Verfahren wird wahrscheinlich auch mit Erfolg in anderen Fällen bei Reaktionen mit Alkylchloriden verwendet werden können.

60 g Guajacol, 50 g Allylchlorid, 50 g Jodnatrium in 200 ccm Aceton gelöst mit 55 g Kaliumcarbonat 8 Stunden lang erhitzt und wie oben aufgearbeitet, gaben 54,5 g Allylguajacol.

100 g Allylguajacoläther wurden mit 66 g Dimethylanilin langsam erwärmt und dann mit einem Steigrohr $^3/_4$ Stunden im Sieden gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther verdünnt und viermal mit 10%iger Schwefelsäure durchgeschüttelt zur Entfernung des Dimethylanilins. Von der mittels Calciumchlorid getrockneten Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand, im Vakuum fraktioniert, lieferte 88 g bei 130° unter 10 mm übergehendes o-Allyl-guajacol.

50 g o-Allyl-guajacol wurden in 80 g Natriumhydroxyd und 450 ccm Wasser gelöst und mit 67 ccm Dimethylsulfat unter äußerer Kühlung mit Wasser 15 Minuten lang gut durchgeschüttelt. Nach Zugabe von weiteren 67 ccm Dimethylsulfat wurde 10 Minuten geschüttelt. Darauf wurde zweimal je 2 Stunden gekocht, das zweite Mal nach Zusatz von 20 g NaOH gelöst in 30 g Wasser. Der ätherische Auszug wurde mit Chlorcalcium getrocknet, das Lösungsmittel abgetrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 47 g. $Sdp._{14}$ 122—123°.

Ozonisierung: 5 g Methyl-o-allylguajacol wurden in 30 ccm wasserfreiem Essigester gelöst und 4 Stunden lang ein 2%iger

Ozonstrom (0,116 Liter in der Minute) durchgeführt. Das Reaktionsgefäß wurde während des ganzen Versuches durch eine Kältemischung auf -20^0 gehalten. Sodann wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillat 3-mal mit Äther ausgezogen. Von der mittels Natriumsulfat getrockneten Lösung wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand in 50%iger Essigsäure gelöst und heiß mit einer Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 50%iger Essigsäure versetzt. Bald schied sich das braunrote Hydrazon aus, das aus 50%iger Essigsäure umkrystallisiert wurde. Schmp. 157—158°.

5,270 mg Subst.: 0,661 ccm N (24°, 719 mm).

$C_{16}H_{17}O_4N_3$ Ber. N 13,33 Gef. N 13,22

Die bei der Dampfdestillation zurückbleibende Lösung wurde ausgeäthert, die Lösung mit Sodalösung ausgeschüttelt, diese angesäuert und mit Äther extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterläßt eine nach einigem Stehen erstarrende Substanz. Krystalle aus Ligroin; Schmp. 82—83°, wie von Krannichfeldt[1]) für die auf anderem Wege dargestellte 2,3-Dimethoxyphenylessigsäure angegeben.

4,098 mg Subst.: 9,172 mg CO_2, 2,296 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$ Ber. C 61,22 H 6,13 Gef. C 61,04 H 6,22

20,5 g o-Veratrumaldehyd, 18,2 g Chloressigsäureäthylester wurden in 25 ccm absolutem Äther gelöst, 5 g Natriumdraht hinzugefügt und mit einem Rückflußkühler verbunden. Die Reaktion leitet man durch Hinzufügung einiger Tropfen absoluten Alkohols ein und kühlt durch eine Kältemischung von -20^0 ab. Nach etwa 1 Stunde ist die Reaktion beendet; die ausgeschiedenen Salze werden abfiltriert und mehrfach mit absolutem Äther ausgewaschen. Der Äther wird verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei der 2,3-Dimethoxyphenylglycidsäureäthylester als farbloses Öl vom $Sdp._{14}$ 195° überging.

3,088 mg Subst.: 6,980 mg CO_2, 1,802 mg H_2O.

$C_{13}H_{16}O_5$ Ber. C 61,90 H 6,35 Gef. C 61,64 H 6,54

3 g des oben gewonnenen Gemisches aus 2,3-dimethoxyphenylglycidsaurem Natrium und Kochsalz wurden in 30 ccm

[1]) Ber. 46, 4017 (1913).

Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit einer Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser versetzt und eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten. Unter Kohlensäureentwicklung geht die Dimethoxyphenylglycidsäure in Dimethoxy-homo-o-veratrumaldehyd über und wird oximiert. Nachher fügt man hinreichend Wasser hinzu und kocht, bis sich das Oxim vollständig löst, filtriert dann siedend heiß. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim ab, welches man filtriert und auf Tonteller trocknet. Farblose Nadeln aus Ligroin; Schmelzpunkt 92—93°.

4,995 mg Subst.: 0,3360 ccm N (24°, 722 mm).

$C_{10}H_{13}O_3N$ Ber. N 7,17 Gef. N 7,12

Zur Gewinnung des o-Veratrumaldehyds wurde das o-Allylguajacol wie folgt umgelagert: in eine Lösung von 128 g Kaliumhydroxyd in 64 ccm Wasser wurden unter Umrühren 64 g o-Eugenol eingetragen und 3 Stunden lang im Ölbade auf 170° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde abgekühlt, in Wasser gelöst und vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Der ätherische Auszug wurde mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand siedete unter 12 mm bei 133—138°. Die Substanz erstarrt bald teilweise und wird filtriert. Der feste Anteil wird auf Ton getrocknet und liefert 20 g o-Isoeugenol. Das Filtrat (20 g) scheidet von neuem o-Isoeugenol ab, das abfiltriert wird, während der Rückstand von neuem zur Umlagerung verwendet wird. 33 g krystallisiertes o-Isoeugenol wurden in einem Gemisch von 52 g Natriumhydroxyd und 350 ccm Wasser gelöst und mit 45 ccm Dimethylsulfat unter äußerer Kühlung 15 Minuten lang geschüttelt. Dann wurde nochmals 10 Minuten lang geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, dann eine Lösung von 15 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser hinzugefügt und nochmals 2 Stunden lang gekocht Die Reaktionsmasse wurde mit Äther ausgezogen, die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert, wobei die Substanz unter 12 mm bei 128—129° überging. Ausbeute 29,5 g.

Zur Ozonisation wurden 5 g der Substanz in 30 ccm wasserfreiem Essigester gelöst und 4 Stunden lang ein 2%iger Ozon

strom (0,116 Liter in der Minute) eingeleitet. Das Reaktionsgefäß wurde während der ganzen Zeit durch eine Kältemischung auf -20^0 abgekühlt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert, wobei in etwa 1 Stunde der o-Veratrumaldehyd überging. Die Destillate schieden durch Abkühlung den größten Teil des Aldehyds krystallinisch ab; der Rest der Substanz wurde durch Ausäthern gewonnen. Ausbeute 2,2—2,4 g. Zur Identifizierung wurde mit p-Nitrophenylhydrazin in 50%iger essigsaurer Lösung das p-Nitrophenylhydrazon dargestellt; es schmolz meinen früheren Angaben[1]) entsprechend bei 205—206°.

5,482 mg Subst.: 0,697 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$ Ber. N 13,95 Gef. N 13,90

5 g o-Veratrumaldehyd, 7 g Hippursäure, 2,5 g geschmolzenes Natriumacetat und 13 ccm Essigsäureanhydrid wurden 2 Stunden lang am Wasserbade erwärmt. Das entstandene Azlacton wurde zuerst mit Alkohol versetzt und filtriert, dann mit Wasser gut ausgewaschen und aus etwa 1 Liter heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 6,9 g. Gelbe Nadeln, Schmp. 169—170°.

9,850 mg Subst.: 0,398 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{18}H_{15}O_4N$ Ber. N 4,53 Gef. N 4,64

5 g Azlacton wurden mit 50 ccm 10%iger Natronlauge 5 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt, die Lösung durch Eiswasser abgekühlt, mit 25 ccm 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung unter Kühlung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung wurde 5 Stunden lang mit Wasserdampf destilliert zur Entfernung der Benzoesäure. Der Kolbeninhalt wurde mit Äther öfter ausgezogen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die zurückbleibende Substanz erstarrt bald und wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Die Substanz schmolz bei 82—83°, wie von Krannichfeldt[2]) angegeben.

4,686 mg Subst.: 10,540 mg CO_2, 2,646 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$ Ber. C 61,22 H 6,12 Gef. C 61,28 H 6,37

[1]) Dies. Journ. [2] **112**, 64 (1926). [2]) a. a. O.

Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Kopenhagen

Über die Konstitution einiger Additionsverbindungen von tertiären Aminen und Phosphinen

Von **K. A. Jensen**

(Eingegangen am 27. Januar 1937)

Für die charakteristischen, roten Verbindungen von tertiären Phosphinen mit Schwefelkohlenstoff von der allgemeinen Zusammensetzung PR_3, CS_2 sind mehrere Konstitutionsformeln angegeben worden. Die älteste Formel $R_3P\underset{\underset{S}{\diagdown\!\diagup}}{—}C{=}S$ rührt von dem Meyer-Jacobsonschen Lehrbuch[1]) her und wurde von Hantzsch und Hibbert[2]) energisch verteidigt, ohne daß es ihnen jedoch gelang, einen wirklichen Beweis für diese Formel zu liefern. Später haben dann Staudinger[3]) und Steinkopf[4]) andere Formeln vorgeschlagen, die den Eigenschaften der Verbindungen besser gerecht werden sollen. Die erste Formel, nach welcher die Verbindungen betainartige Derivate (Phosphetine[5])] der Dithioameisensäure sind, scheint jedoch von vornherein die wahrscheinlichste zu sein, nur ist sie nach den jetzigen Anschauungen über die Konstitution der Betaine folgendermaßen zu modifizieren: $R_3\overset{+}{P}—CS\overset{-}{S}$. Trimethylamin bildet mit

[1]) V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem., 2. Aufl. S. 427. Leipzig 1907.

[2]) A. Hantzsch u. H. Hibbert, Ber. **40**, 1508 (1907).

[3]) H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta **2**, 616 (1919).

[4]) W. Steinkopf u. R. Bessaritsch, dies. Journ. [2] **109**, 235 (1925).

[5]) Diese Bezeichnung ist in derselben Weise wie die für die entsprechenden Schwefelverbindungen gebräuchliche Bezeichnung: Thetine, gebildet.

Schwefelkohlenstoff eine Verbindung, die sich in derselben Weise wie das Betain der Dithioameisensäure, $(CH_3)_3\overset{+}{N}—C\overset{-}{S}\overset{-}{S}$, formulieren läßt. Als wesentlichstes Argument gegen diese Formeln wird die Unbeständigkeit der Verbindungen angeführt: sie werden leicht zu Schwefelkohlenstoff und Phosphin oder Amin dissoziiert.

Es wurde versucht, die Formel $R_3\overset{+}{P}C\overset{-}{S}\overset{-}{S}$ durch Aufklärung der Konstitution der Verbindung $P(C_2H_5)_3$, CS_2, CH_3J zu beweisen. Diese Verbindung erhält man als rote Krystalle durch Einwirkung von CH_3J auf $P(C_2H_5)_3$, CS_2. Einige Konstitutionsformeln, die alle J an S gebunden enthalten, wurden von Hantzsch und Hibbert in Erwägung gezogen. Aus den Untersuchungen von E. Biilmann, K. A. Jensen und H. B. Jensen[1]) geht aber hervor, daß die Addition von CH_3J an Betaine zu Betainesterjodiden[2]), d. h. zu quartären Ammoniumjodiden vom Typus $JR_3N---COOCH_3$ führt. Falls $(C_2H_5)_3P$, CS_2 ein Phosphetin ist, wäre deshalb zu erwarten, daß die Addition von CH_3J ein Phosphetinesterjodid, d. h. ein quartäres Phosphoniumsalz von folgender Formel geben würde:

$$[(C_2H_5)_3P—CSSCH_3]J\,.$$

Die Eigenschaft der Verbindung ist in völliger Übereinstimmung mit dieser Formel: ihre Leitfähigkeit in wäßriger Lösung ist ebenso groß wie die eines Alkalisalzes, und das Jod ist direkt titrierbar.

Es wurde nun versucht, durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Chlordithioameisensäureäthylester das entsprechende Chlorid zu erhalten, wodurch ein wirklicher Beweis für die aufgestellte Konstitutionsformel geliefert wäre. Diese Umsetzung führte aber zu roten bis rotgelben, schmierigen Produkten, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnten. Diese sind teilweise löslich in Wasser und enthalten Chlor in ionogenem Zustand; wahrscheinlich sind sie verunreinigte Präparate des gesuchten Chlorids.

---

[1]) E. Biilmann, K. A. Jensen u. H. B. Jensen, Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 1661 (1935).

[2]) Nomenklatur nach E. Biilmann u. N. Berg, Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 1645 (1935).

Dagegen gelang es, aus Triäthylphosphin und Chlorameisensäureester oder Chlormonothioameisensäureester, sowie aus Trimethylamin und den drei Estern krystallinische Präparate zu erhalten. Diese bilden sich aus äquivalenten Mengen der Bestandteile in absolut ätherischer, durch Kältegemisch gekühlter Lösung. Die ausgeschiedenen, krystallinischen Niederschläge wurden auf einem Glasfilter schnell abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über P_2O_5, aber nur wenige Minuten, getrocknet und dann analysiert. Die Ausbeuten sind fast theoretisch (90—97 %). Eine vollständige Analyse und genauere Untersuchung dieser sehr unbeständigen Verbindungen wurde nicht versucht; die Halogenbestimmungen gleich nach der Darstellung (Titrierung der wäßrigen Lösungen mit $AgNO_3$ nach Volhard) stimmen aber leidlich gut zu den zu erwartenden Formeln:

$$ClP(C_2H_5)_3COOC_2H_5,\quad ClP(C_2H_5)_3COSC_2H_5,\quad ClN(CH_3)_3COOC_2H_5,$$
$$ClN(CH_3)_3COSC_2H_5,\quad ClN(CH_3)_3CSSC_2H_5.$$

Die Analysenwerte weichen 1—10 % (relativ) von den berechneten ab; es wird immer etwas zu viel Chlor gefunden; die Werte liegen aber desto näher den berechneten, je schneller nach der Darstellung die Analyse geschieht und je besser Feuchtigkeit bei der Darstellung und der Abwägung ausgeschlossen wird.

Die Dithioverbindung $ClN(CH_3)_3CSSC_2H_5$ ist eigelb und zersetzt sich bereits wenig über 0° unter Bildung einer rotgelben Schmiere; wie es scheint, teilweise unter Rückbildung des Dithioesters unter Abgabe von Trimethylamin. Die anderen Verbindungen sind weiße, krystallinische Körper, die einige Zeit beständig sind, wenn Wasser völlig ausgeschlossen wird. Von Wasser werden sie sofort zersetzt, und zwar nach den Gleichungen:

$$ClN(CH_3)_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CO_2 + C_2H_5OH + N(CH_3)_3HCl$$
$$ClN(CH_3)_3COSC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CO_2 + C_2H_5SH + N(CH_3)_3HCl\ ^{1})$$

und analog für die Phosphorverbindungen. Mit ganz wenig Wasser scheint die Zersetzung jedoch auch in anderer Weise

[1]) Diese Reaktion ist jedenfalls vorherrschend; ob sich neben $CO_2 + C_2H_5SH$ auch $COS + C_2H_5OH$ bildet, wurde nicht untersucht.

verlaufen zu können. Wie die Verbindungen sich bei völliger Abwesenheit von anderen Körpern verhalten, kann nicht gesagt werden; für die Trimethylaminverbindungen wurde nachgewiesen, daß sie im Vakuum über H_2SO_4 oder P_2O_5 Amin abgeben und sich über $H_2SO_4 + NaOH$ in derselben Weise wie durch Wasser zersetzen: das NaOH verwandelt sich allmählich in Na_2CO_3 und der Betainester in Trimethylammoniumchlorid.

Die Zersetzbarkeit dieser Verbindungen durch Wasser ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Chlorameisenester auch „Chlorkohlensäureester", also Säurechloride sind. Es ist nämlich bekannt, daß Säurechloride mit tertiären Aminen sehr unbeständige, krystallinische Verbindungen bilden[1]), die sofort von Wasser in ähnlicher Weise wie die hier beschriebenen zersetzt werden, z. B.:

$$CH_3CONR_3Cl + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + NR_3HCl$$

Bei Abwesenheit von Wasser kondensieren sich die Derivate von aliphatischen Säurechloriden bald zu ringförmigen Verbindungen[2]). Eine entsprechende Reaktion findet mit den hier beschriebenen Verbindungen nicht statt. Eine Aufschlemmung von $ClN(CH_3)_3COOC_2H_5$ in Äther wurde 24 Stunden unter Ausschluß von Wasserdampf bei 35° gehalten; es fand allmählich eine reichliche Kohlensäureentwicklung statt, ohne daß sich der Niederschlag löste. Aus der Ätherlösung wurde nur eine ganz geringe Menge einer öligen Verbindung isoliert, die als Dimethylcarbamidsäureäthylester identifiziert wurde, und die offenbar durch Abspaltung von Methylchlorid aus dem Betainester gebildet war. Der Rückstand scheint der Hauptsache nach ein Gemisch von tertiären $[N(CH_3)_3HCl]$ und quartären $[N(CH_3)_4Cl$ und $N(CH_3)_3(C_2H_5)Cl]$ Ammoniumchloriden zu sein; eine eindeutige Identifizierung war aber nicht möglich.

Die Verbindungen von Säurechloriden mit tertiären Aminen sind unzweifelhaft wirkliche Ammoniumsalze (anders können sie nicht formuliert werden), und ihre Unbeständigkeit hängt

---

[1]) W. M. Dehn, Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 1407 (1912); W. M. Dehn u. A. A. Ball, Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 2100 (1914); K. Freudenberg u. D. Peters, Ber. **52**, 1463 (1919).

[2]) E. Wedekind, Ann. Chem. **318**, 100 (1901); **323**, 246 (1902).

also damit zusammen, daß ein Säureradikal direkt an Stickstoff gebunden ist[1]).

Aus diesen mehr orientierenden Beobachtungen geht mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Einwirkung von Trimethylamin oder Triäthylphosphin auf Chlorameisensäureester (und deren Thio-Derivate) zu Betainester-, bzw. Phosphetinester-chloriden der Ameisensäure (bzw. der Thio- und Dithioameisensäure) führt. Die Unbeständigkeit dieser Verbindungen läßt auch eine große Unbeständigkeit der entsprechenden Betaine und Phosphetine erwarten, und die Unbeständigkeit der Additionsverbindungen PR_3, CS_2 und $N(CH_3)_3, CS_2$ spricht deshalb nicht gegen die sonst sehr wahrscheinliche Formulierung derselben als Phosphetine und Betaine der Dithioameisensäure. (Die entsprechenden Derivate der Ameisensäure und der Monothioameisensäure scheinen nicht existenzfähig zu sein, denn es findet auch bei niedriger Temperatur keine Addition von CO_2 oder CSO an Triäthylphosphin oder Trimethylamin statt.)

Anhangsweise sei bemerkt, daß die Additionsprodukte von tertiären Aminen an Schwefeltrioxyd[2]) sicher in ähnlicher Weise als Betaine der Sulfonsäure, HSO_3H (die tautomere Form der schwefligen Säure), also als $R_3\overset{+}{N}—S\overset{-}{O}_3$ aufzufassen sind.

Anhang

Der Chlorthioameisensäure-S-äthylester, C_2H_5SCOCl, wurde nach Salomon[3]) aus Mercaptan und Phosgen dargestellt. Sdp. 130—131° (der von Salomon angegebene Wert, 136°, scheint zu hoch zu sein).

Der Chlordithioameisensäure-äthylester, C_2H_5SCSCl, wurde aus Mercaptan und Thiophosgen dargestellt. Es ist nicht, wie

---

[1]) Nach den Vorstellungen über Resonanz von L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sc. **18**, 293 (1932) ist dieses verständlich, da nach diesen die C—N-Bindung in den Amiden teilweise Charakter einer Doppelbindung hat.

[2]) F. Beilstein u. E. Wiegand, Ber. **16**, 1267 (1883); L. Mamlock u. R. Wolffenstein, Ber. **34**, 2502 (1901); O. W. Wilcox, Amer. chem. Journ. **32**, 450 (1904).

[3]) J. Salomon, dies. Journ. [2] **7**, 253 (1873).

Houben und Schulze[1]) angeben, nötig, das Thiophosgen allmählich zuzusetzen; es genügt eine Lösung von 1 Mol Thiophosgen und 1 Mol Mercaptan in Schwefelkohlenstoff 2 Tage stehen zu lassen (in einem mit Schwefelsäureventil versehenen Kolben) und dann zu destillieren. Aus 10 g Mercaptan und 18 g Thiophosgen in 75 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 15,2 g Chlordithioameisensäureester erhalten, d. h. 67% d. Th. (Houben und Schulze: 39%). Siedepunkt bei 12 mm: 69—70° in Übereinstimmung mit den Angaben von Houben und Schulze (74—75° bei 15 mm), d. h. erheblich niedriger als von Klason und von v. Braun angegeben wird[2]).

---

[1]) J. Houben u. K. M. L. Schulze, Ber. **44**, 3232 (1911).

[2]) P. Klason, Ber. **20**, 2384 (1887); J. v. Braun, Ber. **35**, 3377 (1902); vgl. auch H. Rivier u. P. Richard, Helv. chim. Acta **8**, 499 (1925).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Die p-Toluolsulfo-ester des Vanillin-β-d-glucosids und ihre Spaltbarkeit durch Süßmandel-emulsin

Emulsin, XXVIII[1])

Von **Burckhardt Helferich** und **Siegfried Grünler**

(Eingegangen am 5. Februar 1937)

Zu den von Süßmandel-emulsin am schnellsten spaltbaren β-d-Glucosiden gehört das des Vanillins[2]). So wie man bisher die Frage der Spaltbarkeit lieber an Phenolglucosiden als an den schwerer spaltbaren Methanol-glucosiden prüfte, wird man jetzt, wenn möglich, Glucoside des Vanillins herstellen und untersuchen.

Mit ganz wenigen Ausnahmen[3]) hat bisher die Veresterung oder Verätherung einzelner Hydroxyle des Zuckers in β-d-Glucosiden die Verhinderung der fermentativen Spaltung durch Süßmandel-emulsin zur Folge gehabt. In der folgenden Arbeit ist erneut geprüft worden, ob auch dann diese Verhinderung der Spaltung gefunden wird, wenn einerseits Vanillin als Aglukon an die β-d-Glucose geknüpft ist (vgl. vorhergehenden Absatz) und andererseits eins der noch vorhandenen vier Zuckerhydroxyle an p-Toluolsulfosäure verestert ist.

---

[1]) Emulsin, XXVII: B. Helferich u. E. Weber, Ber. **69**, 1411 (1936).

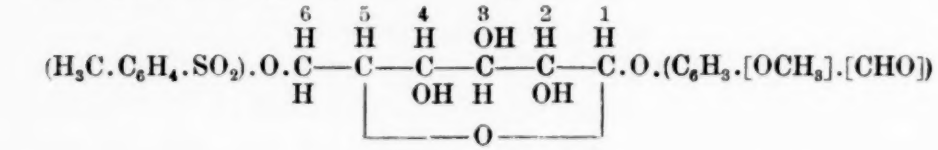
[2]) B. Helferich, H. E. Scheiber, R. Streeck u. F. Vorsatz, Ann. Chem. **518**, 211 (1935).

[3]) B. Helferich u. E. Günther, Ztschr. physiol. Chem. **231**, 62 (1935); B. Helferich u. H. Appel, Ztschr. physiol. Chem. **205**, 231 (1932); B. Helferich, S. Winkler, R. Gootz, O. Peters u. E. Günther, Ztschr. physiol. Chem. **208**, 91 (1932).

Alle vier möglichen p-Toluolsulfosäure-ester konnten in krystallisiertem Zustand hergestellt werden. Die Darstellungsmethoden mußten, vor allem beim 2-Ester, recht genau ausgearbeitet werden, um erträgliche Ausbeuten zu ergeben. Die Vorschriften sind daher auch mit allen Einzelheiten wiedergegeben, um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu sichern.

Eine Spaltbarkeit der vier Tosylvanillin-glucoside durch Süßmandel-emulsin konnte nicht festgestellt werden. Die Frage, ob einzelne Hydroxyle eines Glucosids für die Spaltung notwendig sind, andere nicht, ob also ein Teil der Hydroxyle für die Spaltbarkeit ausreichend ist, mußte in diesem Fall verneint werden. Vermutlich wird durch Eintritt der großen Toluolsulfogruppe — etwa eine Verdoppelung des einfachen Zuckerrings — der Gesamtcharakter des Moleküls so geändert, daß die fein abgestimmte Anlagerung des Substrates an das Ferment nicht oder nicht mehr in der richtigen Form vor sich gehen kann. Dies ist besonders verständlich, wenn man für eine derartige gerichtete Anlagerung ähnliche Kräfte verantwortlich macht wie diejenigen, die gleichartige Moleküle, z. B. Glucoside selbst, im Krystall zusammenhalten (Gitterkräfte). Für diese vielleicht gar nicht so fern liegende Annahme sollen in nächster Zeit experimentelle Unterlagen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Als Beispiel einer Formel sei diejenige des 6-p-Toluolsulfonyl-vanillin-β-d-glucosids angegeben:



6-p-Toluolsulfo-2,3,4-triacetyl-1-brom-d-glucose

10 g 6-p-Toluol-sulfo-1,2,3,4-tetracetyl-β-d-glucose[1]) werden mit 20 ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig übergossen. Unter gelegentlichem Umschütteln geht die Substanz im Laufe von 24 Stunden bei Zimmertemperatur fast völlig in Lösung. Durch Aufnehmen in 100 ccm Chloroform, viermaliges Ausschütteln mit eiskaltem Wasser, Trocknen der abgehobenen Chloroformschicht mit Chlorcalcium,

[1]) B. Helferich u. W. Klein, Ann. Chem. **450**, 226 (1926).

Verdampfen des Chloroforms unter vermindertem Druck (Badtemperatur 40°) und Aufnehmen des manchmal schon teilweise krystallinen Rückstandes in 100 ccm warmen, absoluten Äther erhält man beim Abkühlen die Bromverbindung krystallin. Nach 2-stündigem Aufbewahren in Eis wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Äther nachgewaschen. Ausbeute 9,4 g (90% d. Th.). Schmp. 89—90°.

$[\alpha]_D^{20} = +2{,}45 \times 4{,}428 / 0{,}0444 \times 1 \times 1{,}482 = +165°$ (Chloroform).

3,315 mg Subst.: 5,329 mg CO_2, 1,304 mg H_2O. — 3,553 mg Subst.: 1,207 mg AgBr. — 3,601 mg Subst.: 1,620 mg $BaSO_4$.

$C_{19}H_{23}O_{10}BrS$ (523,17)	Ber. C 43,58	H 4,43	Br 15,28	S 6,13
	Gef. „ 43,84	„ 4,40	„ 14,46	„ 6,18

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, schwer löslich in kaltem Äther. Wasser und Alkohol zersetzen die Substanz in der Hitze.

6-p-Toluolsulfo-2,3,4-triacetyl-vanillin-β-d-glucosid

Zu einer Lösung von 0,6 g Ätzkali (5 Mol.) und 1,6 g Vanillin (4,6 Mol.) in 3 ccm Wasser wird eine Lösung von 1,2 g 6-p-Toluolsulfo-triacetyl-brom-glucose (1 Mol.) in 5 ccm Aceton zugegeben. Ist die Mischung nicht ganz homogen, wird dies durch Zusatz von wenigen Tropfen Aceton erreicht. Bei 8-stündigem Aufbewahren (Zimmertemperatur) färbt sich die Lösung allmählich tiefbraun. Durch Aufnehmen mit 60 ccm Benzol, mehrfaches Waschen mit Wasser bis zur Entfernung von Aceton, Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge, bis diese farblos bleibt, nochmaliges Waschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Benzols (unter vermindertem Druck, 40° Badtemperatur) erhält man das Triacetyl-glucosid als krystalline Masse, die durch Umkrystallisieren aus 10 ccm absolutem Alkohol gereinigt wird. Ausbeute: 0,6 g (44% d. Th.). Schmp. 161—162°.

$[\alpha]_D^{19} = -0{,}88 \times 4{,}931 / 0{,}0484 \times 1 \times 1{,}483 = -60{,}5°$ (Chloroform).

4,470 mg Subst.: 1,70 ccm NaOH[1]) (0,00975 n).

$C_{27}H_{30}O_{13}S$ (594,31) Ber. S 5,40 Gef. S 5,77

Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetyl-zucker.

---

[1]) F. Pregl, „Die quantitative organische Mikro-Analyse", 4. Aufl. S. 152f. (1935); C. Weygand u. H. Hennig, Chem. Fabr. S. 8 (1936).

6-p-Toluolsulfo-vanillin-β-d-glucosid

In besonderen Versuchen wurde entgegen früheren Angaben festgestellt, daß die Entacetylierung von Tetracetyl-vanillin-β-d-glucosid[1]) auch katalytisch mit Natriummethylat[2]) in der Hitze sowie in der Kälte gelingt. Dementsprechend wurden 0,5 g 6-p-Toluolsulfo-2,3,4-triacetyl-vanillin-β-d-glucosid in 5 ccm abs. Methanol mit wenigen Tropfen einer etwa 1%igen Natriummethylatlösung 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Durch Zugabe von 15 ccm Wasser von 50° zu der noch warmen Lösung und Abkühlen scheidet sich das entacetylierte Glucosid in langen verfilzten Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus 50 ccm verdünntem Alkohol (von 20 Vol.-%) wird die Substanz rein in fast quantitativer Ausbeute (0,4 g) erhalten. Die Krystalle enthalten, an der Luft getrocknet, 3 Mol. Krystallwasser: 0,6105 g verloren beim Trocknen (P_2O_5, 56°, 2 mm) 0,0579 g.

$C_{21}H_{24}O_{10}S.3H_2O$ (522,31) Ber. H_2O 10,4 Gef. H_2O 9,5

Die wasserhaltige Substanz schmilzt gegen 80°, die wasserfreie unscharf von 125—130° nach Sintern von etwa 85° ab.

$[\alpha]_D^{21} = -1{,}35 \times 3{,}221 / 0{,}0320 \times 1 \times 1{,}482 = -92°$ (wasserfreie Substanz in Chloroform).

3,438 mg Subst. (wasserfrei): 6,800 mg CO_2, 1,657 mg H_2O. — 2,920 g Subst. (wasserfrei): 1,669 g Benzidin-sulfat[3]).

$C_{21}H_{24}O_{10}S$ (468,26)	Ber. C 53,82	H 5,17	S 6,84
	Gef. „ 53,94	„ 5,39	„ 6,49

Das Glucosid löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser. Die bei 30° gesättigte, wäßrige Lösung enthält etwa 0,1% Substanz, die Chloroformlösung bei Zimmertemperatur etwa 12%.

Fehlingsche Lösung wird von der Substanz erst nach Hydrolyse mit Salzsäure in der Hitze reduziert.

4-p-Toluolsulfo-2,3,6-triacetyl-vanillin-β-d-glucosid

Eine Lösung von 0,28 g Kaliumhydroxyd (5,2 Mol.) und 0,8 g Vanillin (5,5 Mol.) in 1,5 ccm Wasser und 1,5 ccm Aceton wird mit einer Lösung von 0,5 g 4-p-Toluolsulfo-2,3,6-tri-

---

[1]) B. Helferich, H. E. Scheiber, R. Streeck u. F. Vorsatz, Ann. Chem. **518**, 222 (1935).

[2]) G. Zemplén, Ber. **59**, 1258 (1926); G. Zemplén u. E. Pacsu, Ber. **62**, 1613 (1929).

[3]) Vgl. Anm. 1, S. 109.

acetyl-1-brom-d-glucose[1]) (1 Mol.) und 2 ccm Aceton vermischt. Die dabei zunächst ausfallende Substanz geht beim Schütteln allmählich unter Braunfärbung wieder in Lösung (etwa 10 Stdn. Zimmertemperatur). Im Laufe von weiteren 14 Stunden beginnt das Reaktionsprodukt auszukrystallisieren, jedoch nur zu einem kleinen Teil. Aufarbeitung wie bei der 6-Tosylverbindung (s. oben). Das Rohprodukt wird aus 15 ccm gew. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,34 g (60 % d. Th.). Schmelzpunkt: 168—170° u. Zers. (Bad bis 150° vorwärmen.)

$[\alpha]_D^{19} = -0{,}71 \times 2{,}675 / 0{,}0262 \times 1 \times 1{,}483 = -49°$ (Chloroform).

3,789 mg Subst.: 7,550 mg CO_2, 1,802 mg H_2O. — 5,286 mg Subst.: 2,549 mg Benzidinsulfat.

$C_{27}H_{30}O_{13}S$ (594,31)	Ber. C 54,52	H 5,09	S 5,40
	Gef. „ 54,35	„ 5,32	„ 5,48

Löslichkeit wie bei dem 6-Isomeren (s. oben).

4-p-Toluolsulfo-vanillin-β-d-glucosid

In Eiskochsalzmischung abgekühlte Lösungen von 0,2 g der Triacetylverbindung (s. oben) in 1 ccm absolutem Chloroform und von Natriummethylat (etwa 1 %ig) in Methanol — 1,2 ccm — werden vermischt und $1^1/_2$ Stunden bei etwa −20° aufbewahrt. Die manchmal gallertig verdickte Mischung wird mit wenig Chloroform und etwa 5 ccm Wasser aufgenommen, die wäßrige Schicht nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachen Rosafärbung abgestumpft und das ganze Gemisch unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Durch Ausziehen des Rückstandes mit etwa 10 ccm heißem, absolutem Alkohol, Verdampfen der durch Filtration geklärten, alkoholischen Lösung und Auflösen des dabei zurückbleibenden glasigen Sirups in 5 ccm verdünntem Alkohol (20 %) erhält man beim Abkühlen das freie Glucosid in krystalliner Form. Die Substanz kann durch Umkrystallisieren aus dem gleichen verdünnten Alkohol rein erhalten werden. Ausbeute: 0,09 g (53 % d. Th.). Die lufttrockne Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser, von denen $1^1/_2$ beim Trocknen unter vermindertem Druck über P_2O_5 bei 110° abgegeben werden.

[1]) B. Helferich u. A. Müller, Ber. **63**, 2146 (1930).

0,2539 g Subst. (lufttrocken): 0,0133 g Trockenverlust.

Ber. für $1^1/_2$ H_2O 5,35 Gef. 5,24

Der Rest des Krystallwassers — $^1/_2$ Mol. — wird erst bei 140° einigermaßen schnell abgegeben.

0,2526 g Subst. (getrocknet bei 110°): Trockenverlust 0,0046 g.

Ber. für $^1/_2$ H_2O 1,88 Gef. 1,82

Die lufttrockne Substanz (mit 2 Mol. Krystallwasser) erweicht gegen 150° und schmilzt bei etwa 162—165°, darüber tritt bald Zersetzung ein. Etwas höher schmilzt die Substanz mit nur $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, aber auch unter Entwicklung von Dämpfen. Die krystallwasserfreie Substanz schmilzt zwischen 165 und 170° ohne Gasentwicklung.

$[\alpha]_D^{20} = -0{,}51 \times 2{,}786 / 0{,}0274 \times 1 \times 0{,}983 = -53°$ (krystallwasserfreie Substanz in Pyridin).

4,502 mg Subst. (wasserfrei): 8,882 mg CO_2, 2,020 mg H_2O. — 5,158 mg Subst. (wasserfrei): 3,070 mg Benzidinsulfat.

$C_{21}H_{24}O_{10}S$ (468,26)	Ber. C 53,82	H 5,17	S 6,84
	Gef. „ 53,81	„ 5,02	„ 6,76

Die Löslichkeit ist sehr ähnlich der der anderen Tosyl-vanillin-glucosiden.

Dagegen unterscheidet sich die Substanz dadurch, daß sie alkaliempfindlich ist und daher Fehlingsche Lösung schon vor der Hydrolyse durch Säuren reduziert.

3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl-vanillin-β-d-glucosid

Die Lösungen von 5,85 g Vanillin (4 Mol.) + 2,2 g Kaliumhydroxyd (4 Mol.) in 10 ccm Wasser und von 5,0 g 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl-1-brom-d-glucose[1]) (1 Mol.) in 15 ccm Aceton werden zusammengegeben und etwa 5—10 ccm Aceton hinzugefügt, damit die zunächst ausfallende Substanz zum erheblichen Teil wieder in Lösung geht und ein dünnflüssiger Brei entsteht. Nach 15-stündigem Schütteln auf der Maschine ist die Umsetzung beendet. Die Abscheidung des zum Teil schon auskrystallisierten Triacetyl-glucosids wird durch Zusatz von reichlich Wasser unter dauerndem Rühren vervollständigt und das abgesaugte Produkt mit Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Durch Umkrystalli-

[1]) K. Freudenberg u. O. Ivers, Ber. **55**, 939 (1922).

sieren aus 90 ccm absolutem Alkohol erhält man die Substanz in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 170—171° in einer Ausbeute von 3,2 g, d. i. 56% d. Th.

$[\alpha]_D^{19} = -0{,}235 \times 4{,}780 / 0{,}0472 \times 1 \times 1{,}483 = -16°$ (Chloroform).

4,418 mg Subst.: 8,933 mg CO_2, 2,040 mg H_2O. — 3,531 mg Subst.: 1,751 mg Benzidinsulfat.

$C_{27}H_{30}O_{13}S$ (594,31)	Ber. C 54,52	H 5,09	S 5,40
	Gef. „ 55,14	„ 5,17	„ 5,64

Trotz der mäßigen Analysenergebnisse liefert die Substanz nach der Entacetylierung ein analysenreines Glucosid. Löslichkeit und Eigenschaften sind die eines Acetylglucosids.

3-p-Toluolsulfo-vanillin-β-d-glucosid

Es werden die auf etwa −20° abgekühlten Lösungen von 1 g des 3-Tosyl-triacetyl-glucosids in 5 ccm Chloroform und Natriummethylat (etwa 1%) in 6 ccm absolutem Methanol zusammengegeben, 1½ Stunden in Kältemischung aufbewahrt, nach Zugabe von 10 ccm Wasser mit verdünnter Schwefelsäure gegen Phenolphthalein auf eben noch rosa abgestumpft und die Chloroformschicht abgelassen. Diese wird nach kurzem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat bei Zimmertemperatur tropfenweise mit Petroläther bis zur eben bleibenden Trübung versetzt. Es scheidet sich dann das entacetylierte Glucosid in langen, farblosen Nadeln ab. Die Ausbeute wird durch weiteren vorsichtigen Zusatz von Petroläther bis auf etwa 0,2 g (23% d. Th.) erhöht. Zur Reinigung wird die Substanz in 12,5 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, heiß filtriert und durch Zusatz von 37 ccm warmem Wasser und langsames Abkühlen umkrystallisiert. Sie enthält dann 3 Mol. Krystallwasser.

0,1690 g Subst. (lufttrocken): 0,0188 g Trockenverlust (65°, 2 mm, P_2O_5).

Ber. für $3H_2O$ 10,4 Gef. 11,1

Schmelzpunkt (wasserfrei) 126—128° nach Sintern von gegen 90° an.

$[\alpha]_D^{21} = -0{,}37 \times 2{,}479 / 0{,}0246 \times 1 \times 1{,}482 = -25°$ (wasserfreie Substanz in Chloroform).

4,733 mg Subst. (wasserfrei): 9,312 mg CO_2, 2,081 mg H_2O. — 3,638 mg Subst.: 2,084 mg Benzidinsulfat.

$C_{21}H_{24}O_{10}S$ (468,26)	Ber. C 53,82	H 5,17	S 6,84
	Gef. „ 53,66	„ 4,92	„ 6,51

Die Löslichkeit ähnelt der der anderen Tosylvanillinglucoside. Die bei 30° gesättigte Lösung in Wasser enthält 0,12% Substanz.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren.

2-p-Toluolsulfo-3,4,6-triacetyl-1-brom-d-glucose

2,4 g 2-Toluolsulfo-3,4,6-triacetyl-1-chlor-d-glucose[1] (Schmp. 126—128°) werden fein gepulvert, mit 24 ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig übergossen, zur Entfernung der letzten Spuren Wasser einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugegeben und 48 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Mischung wird in 100 ccm Chloroform aufgenommen, diese Lösung in $^1/_2$ Liter Eiswasser eingegossen, die Chloroformschicht abgehoben, mit Wasser, mit verdünnter Sodalösung, wieder mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach möglichst vollständigem Verjagen des Chloroforms (verminderter Druck, zum Schluß Zugabe von etwas Äther) zurückbleibende Sirup wird durch gelindes Erwärmen mit 50 ccm absolutem Äther in Lösung gebracht, durch Filtrieren geklärt und durch vorsichtigen Zusatz von 50 ccm Petroläther gefällt. Ausbeute an krystalliner (mit Petroläther–Äther 1:1 gewaschener) Substanz 1,9 g (75% d. Th.). Schmp. 113—115°.

$[\alpha]_D^{18} = + 2{,}57 \times 5{,}052 / 0{,}0497 \times 1 \times 1{,}484 = + 176°$ (Chloroform).

4,572 mg Subst. (aus wenig Äther umkrystallisiert): 7,490 mg CO_2, 1,775 mg H_2O. — 4,948 mg Subst.: 1,725 mg AgBr. — 4,123 mg Subst.: 2,245 mg Benzidinsulfat.

$C_{19}H_{23}O_{10}BrS$ (523,17)	Ber.	C 43,58	H 4,43	Br 15,28	S 6,13
	Gef.	„ 44,68	„ 4,35	„ 14,94	„ 6,19

Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Chloroform und Essigester, schwer in kaltem Äther.

2-p-Toluolsulfo-3,4,6-triacetyl-vanillin-β-d-glucosid

Eine Lösung von 2,6 g Kaliumhydroxyd (5,3 Mol.) und 7,4 g Vanillin (5,5 Mol.) in 14 ccm Wasser wird nach Zugabe von 14 ccm Aceton mit einer Lösung von 4,6 g der Bromverbindung 1 Mol.) in 14 ccm Aceton vermischt, die Mischung 84 Stunden

[1] Th. Reynolds, Journ. chem. Soc. London **1931**, 2627; **1933**, 224.

auf der Maschine geschüttelt, dann mit 100 ccm Benzol und viel Wasser aufgenommen und in der bei dem 6-Tosyl-acetyl-glucosid (s. oben) beschriebenen Weise aufgearbeitet. Der nach Verdampfen des Benzols zurückbleibende Sirup wird aus 70 ccm gew. Alkohol umkrystallisiert. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit 40 ccm Äther ausgekocht und der Rückstand nochmals aus 40 ccm gew. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,9 g (35 % d. Th.). Schmp. 132—133°.

$[\alpha]_D^{18} = -0{,}74 \times 3{,}222 / 0{,}0318 \times 1 \times 1{,}484 = -50{,}5°$ (Chloroform).

4,416 mg Subst.: 8,843 mg CO_2, 1,930 mg H_2O. — 3,670 mg Subst.: 1,802 mg Benzidinsulfat.

$C_{27}H_{30}O_{13}S$ (594,31)	Ber. C 54,52	H 5,09	S 5,40
	Gef. „ 54,61	„ 4,89	„ 5,58

Die Substanz zeigt die Löslichkeit und die Eigenschaften der Acetylglucoside.

2-p-Toluolsulfo-vanillin-β-d-glucosid

Die Entacetylierung wurde in Chloroform mit Natriummethylat bei etwa −20° wie bei den anderen Glucosiden, s. oben, durchgeführt. Der aus 0,2 g der Acetylverbindung nach Verjagen des Chloroforms zurückbleibende glasige Sirup wird aus 10 ccm verdünntem Alkohol (20 Vol.-%, nur gelinde erwärmen) gereinigt. Das zunächst amorph fallende Glucosid wandelt sich im Kühlschrank im Verlauf mehrerer Tage in eine krystalline Masse um. Animpfen der übersättigten Lösung führt rascher zu diesem krystallinen Material. Ausbeute: 0,09 g (55 % d. Th.). Die Substanz erhält 1 Mol. Krystallwasser.

0,4428 g Subst. (lufttrocken): Trockenverlust 0,0160 g (2 mm, 78°, P_2O_5).

Ber. für $1\,H_2O$ 3,8 Gef. 3,6

Die Substanz schmilzt bei 165—168° nach geringem Sintern.

$[\alpha]_D^{20} = -1{,}23 \times 2{,}647 / 0{,}0261 \times 1 \times 0{,}982 = -127°$ (wasserfreie Substanz in Pyridin).

3,987 mg Subst. (wasserfrei): 7,849 mg CO_2, 1,753 mg H_2O. — 5,877 mg Subst.: 3,517 mg Benzidinsulfat.

$C_{21}H_{24}O_{10}S$ (468,26)	Ber. C 53,82	H 5,17	S 6,84
	Gef. „ 53,69	„ 4,92	„ 6,80

Die Löslichkeit ähnelt derjenigen des 4-Tosyl-vanillin-glucosids. Auch diese Substanz ist alkaliempfindlich und reduziert Fehlingsche Lösung schon vor der Hydrolyse mit Säuren.

Fermentative Spaltung der p-Toluolsulfo-vanillin-β-d-glucoside mit Süßmandel-emulsin (β-Glucosidase-Wert 7) [1]

Ansatz I: 73,1 mg Substrat (äquivalent 40,0 mg Phenolglucosid) wurden in 100,0 ccm Puffer (Acetat-, $p_H = 5$) gelöst, im Thermostaten auf 30,0° vorgewärmt und mit 50,0 ccm der ebenso vorgewärmten Fermentlösung versetzt. Nach *t* Stunden wurde durch Zusatz von 10 g wasserfreiem Kaliumcarbonat abgestoppt und die gesamte Lösung nach der Methode von Bertrand [2]) mit Fehlingscher Lösung geprüft und bestimmt.

Ansatz II: Wie Ansatz I, nur wurde statt 50,0 ccm Fermentlösung 50,0 ccm Wasser zugegeben. (Bestimmung des Reduktionswertes vom Substrat.)

Ansatz III: Wie Ansatz I, nur blieb das Substrat fort. (Bestimmung des Reduktionswertes vom Ferment.)

Bei vollständiger Spaltung der Glucoside würde sich ein Verbrauch von rund 45 ccm n/50-$KMnO_4$ ergeben. Es liegt also in den Zahlen der nachstehenden Tabelle, wenn man den Verbrauch des Ansatzes II + III vom Verbrauch des Ansatzes I abzieht, keine Andeutung einer fermentativen Spaltung vor. Eine gewisse Empfindlichkeit der Substrate gegen Alkali geht aus den Ergebnissen des Ansatzes II hervor. Daß bei jedem Substrat der Verbrauch für II + III den Verbrauch von I übersteigt, muß seinen Grund in der Ungenauigkeit der Methode — besonders bei Anwesenheit von Eiweiß — haben.

Substrat	*t* Stdn.	Trockenrückstand der Fermentlösg. g/ccm	Verbrauch an n/50-$KMnO_4$ in ccm		
			Ansatz:		
			I	II	III
6-4-3-2-p-Toluolsulfo-vanillin-β-d-glucosid	106	0,00657	0,62	0,36	0,72
	113	0,00623	2,37	3,75	0,70
	107	0,00663	0,70	1,26	0,78
	110	0,00644	2,61	2,28	0,50

[1]) B. Helferich u. S. Winkler, Ztschr. physiol. Chem. **209**, 272 (1932).

[2]) G. Bertrand, Bull. Soc. chim. France (III) **35**, 1293 (1906).

Mitteilung aus dem Organ. und Pharmazeut.-Chem. Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged (Ungarn)

Über die Verwendung der Pseudo-nitrosite propenylhaltiger Phenol-äther zur Synthese von α-arylierten β-Hydroxylamino- und β-Amino-propanolen

Neue Beiträge zur Kenntnis der Acylwanderungen

III. Mitteilung[1]:

Anetholderivate

Von **A. Krámli** und **V. Bruckner**

(Eingegangen am 10. Februar 1937)

Gelegentlich früherer Mitteilungen[2]) wurde gezeigt, wie die ψ-Nitrosite des Methyl-isoeugenols, Isoeugenol-acetats, Isosafrols und Asarons zur Synthese von α-arylierten β-Hydroxylamino- und β-Amino-propanolen herangezogen werden konnten. Da die Hydroxylaminoderivate bei der Synthese von Ephedrinabkömmlingen[3]) gut verwertet, die Aminoderivate aber in Dienst einer rationellen Synthese von spasmolytisch wirkenden Isochinolinbasen[4]) gestellt werden konnten, schien es uns wichtig, unsere Versuche auch auf das leicht zugängliche Anethol auszudehnen. Dazu bewegten uns jedoch nicht bloß praktische Gründe, denn wie schon früher gezeigt wurde, ließ sich bei den acetylierten Hydroxylamino- und Amino-propanolen

---

[1]) II. Mitteilung: V. Bruckner u. A. Krámli, dies. Journ. (2) **143**, 287 (1935).

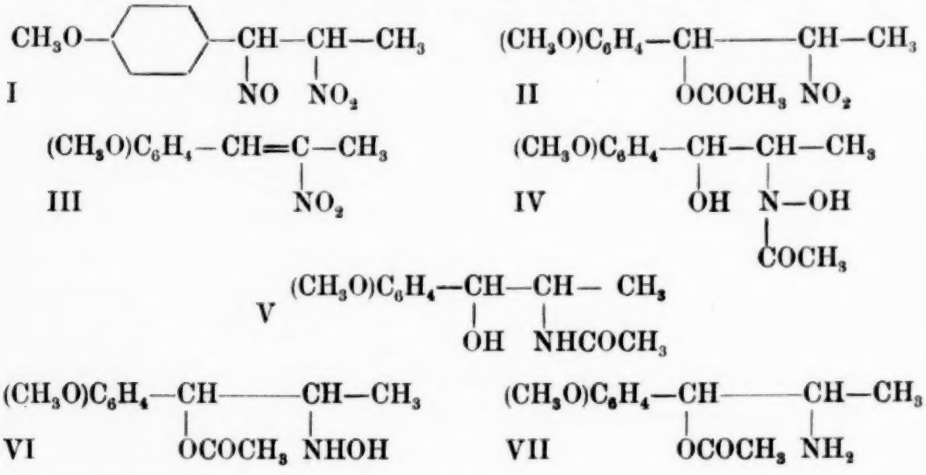
[2]) V. Bruckner, Ann. Chem. **518**, 226 (1935); V. Bruckner u. A. Krámli, dies. Journ. (2) **143**, 287 (1935); **148**, 5 (1937).

[3]) V. Bruckner u. A. Krámli, Arch. Pharm. **273**, 372 (1935).

[4]) V. Bruckner u. A. Krámli, dies. Journ. (2) **145**, 291 (1936).

(vgl. unten) eine reversible Acylwanderung beobachten, die vom theoretischen Standpunkte nicht ohne Interesse ist. Zur völligen Abklärung des Acylwanderungsmechanismus sollte unser Studium weiteres Versuchsmaterial liefern.

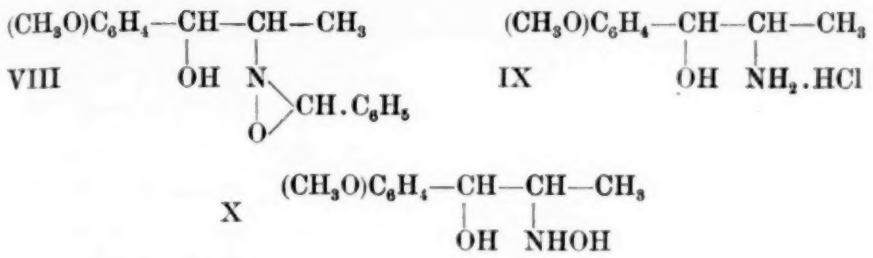
Wir haben unsere a. a. O.[2]) beschriebene Darstellungsart der Nitrosite auch auf das Anethol übertragen und konnten dadurch bedeutend bessere Ausbeuten erreichen als die im Schrifttum allgemein verzeichneten. Daß übrigens die Ausbeute beim Anethol-ψ-nitrosit (I)[5]) auffallend schwächer ist als bei den analogen Phenol-äther-derivaten, ist dem Umstand zuzuschreiben, daß ein uneinheitliches Reaktionsprodukt entsteht, dessen Zusammensetzung zugunsten ätherlöslicher Bestandteile verschoben ist[6]). Wir möchten gleich hier bemerken, daß wir das Anethol-ψ-nitrosit aus Aceton ohne Zersetzung umlösen konnten und dadurch in langen farblosen Nadeln erhielten. — Ganz glatt verlief die acetylierende Umsetzung des Nitrosits durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wenig Phosphorsäure zu dem α-(4-Methoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetat (II). Diese Verbindung stellt ein Öl dar, das auch bei starkem Unterdruck nicht ganz unzersetzt destilliert werden konnte. Konstitutionsbeweisend ist übrigens ihre durch Einwirkung von Alkalien stattfindende Umwandlung[7]) zu β-Nitroanethol (III).



[5]) Der Einfachheit wegen wurde das monomere Produkt formuliert.

[6]) Über diese „Nebenprodukte" der Nitrositbildung soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

[7]) Über den Mechanismus dieser Umwandlung vgl. V. Bruckner, dies. Journ. (2) **138**, 270 (1933).



Die Reduktion des Nitro-propanol-acetats (II) konnte auf elektrochemischem Wege in salzsaurem Medium durchgeführt werden, wobei von der Strommenge, Temperatur und Beschaffenheit der Kathodenfläche abhängend entweder nur die Hydroxylaminostufe, oder aber die Aminostufe erreicht wurde. Aus dem mit Natriumacetat abgestumpften oder sodaalkalisch gemachten Katholyt wurden beide Reduktionsprodukte als N-Acetyl-derivate (IV, V) gefaßt, da die bei der Reduktion entstandenen O-Acetate (VI, VII) sofort nach ihrer Freisetzung aus ihren Chlorhydraten einer spontanen Acetylverschiebung von O zu N unterliegen. Die O-Acetate lassen sich nur in Form ihrer Salze fassen. Ihre Chlorhydrate können leicht aus den N-Acetylverbindungen (IV, V) durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure gewonnen werden, da dann eine Acylverschiebung von N zu O eintritt. Die wäßrige Lösung der Chlorhydrate liefert durch Sodazusatz wiederum die N-Acetylderivate zurück. Da wir über die Konstitutionsaufklärung einiger Analoga von Verbindungen IV—VII schon a. a. O.[2]) berichteten, brauchen wir wohl auf diese Frage nicht nochmals einzugehen. Es sei dazu nur soviel bemerkt, daß die Lage des Acetyls schon aus einigen, der Beobachtung leicht zugänglichen Eigenschaften der Verbindungen (z. B. Säure- bzw. Alkalilöslichkeit, Reduktionsvermögen) festgestellt werden kann. Wir werden diese im Versuchsteil kurz verzeichnen.

Daß die Acetylwanderung von O zu N beim Hydroxylaminoderivat (VI) nicht augenblicklich verläuft, konnten wir — dem früher mitgeteilten Analogiefällen gleich — auch hier zeigen. Wird nämlich in einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrats der Verbindung VI Benzaldehyd emulgiert und das Gemisch nachher schwach sodaalkalisch gemacht, so resultiert nicht die N-Acetylverbindung (IV), sondern das Benzylidennitron der entacetylierten Hydroxylaminobase (VIII). Es ist also er-

sichtlich, daß die Kondensationsreaktion im heterogenen System mit größerer Geschwindigkeit vor sich geht, als die Acetylverschiebung von O zu N im homogenen System (Lösung). Die Abspaltung der Acetylgruppe, die schon durch die Einwirkung des schwachen Sodaüberschusses erfolgt ist, kann als Folge ihres aufgelockerten Zustandes betrachtet werden. Diese leichte Entacetylierbarkeit wurde bei zahlreichen Nitronbildungen beobachtet[8]) und die auflockernde Wirkung gewisser Substituenten des Aryls, weiterhin des an den Nitronring gekuppelten Radikals festgestellt. Daß die Verbindung VIII ein entacetyliertes Produkt darstellt, konnte folgend bewiesen werden: kocht man Verbindung IV mit verdünnter Schwefelsäure, so wird die Acetylgruppe zuerst von N zu O verschoben (VI) und dann abgespalten; wird nun die so erhaltene Lösung von Verbindung X mit Benzaldehyd zur Reaktion gebracht, so resultiert dasselbe Nitron, das auch mit Einbeziehung der Acylwanderung aus Verbindung IV gewonnen wurde.

Das entsprechende Propanol-amin (IX) konnte durch saure Verseifung aus dem N-Acetylderivat (V) ohne Schwierigkeit gewonnen werden. Diese Verseifung wird schon durch einen ziemlich mäßigen Eingriff bewirkt, da durch eine primär erfolgende Acetylverschiebung das O-Acetat (VII) entsteht, das dann sehr leicht verseift werden kann. Das Chlorhydrat der Aminobase konnten wir so in sehr guter Ausbeute gewinnen.

Beschreibung der Versuche

Anethol-ψ-nitrosit (I). 500 g frisch destilliertes Anethol wurden in 2,5 Liter Äther gelöst, die Lösung auf einen Brei von 1200 g Natriumnitrit und 600 ccm Wasser geschichtet und in der a. a. O.[9]) angegebenen Weise unter Kohlensäurestrom allmählich mit 4,5 Liter 20%iger Schwefelsäure versetzt. Man unterbrach die Reaktion sofort, sobald die ätherische Lösung einen bräunlichen Stich aufwies. Der Regel nach war die Höchstausbeute an Nitrosit binnen 15 Stunden erreicht. Das ausgeschiedene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über konz.

[8]) V. Bruckner u. A. Krámli, Arch. Pharm. **273**, 374 (1935); dies. Journ. **143**, 290 (1935).

[9]) V. Bruckner u. A. Krámli, dies. Journ. **145**, 293 (1936).

Schwefelsäure getrocknet. Es wurden auf diese Weise 240 g eines fast analysenreinen Produktes gewonnen. Aus Aceton schneeweiße, seidenglänzende Nadeln. In den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme mit bläulichgrüner Farbe (Monomerisierung!) löslich. Schmp. 126° u. Zers.[10].

5,338 mg Subst.: 10,49 mg CO_2, 2,64 mg H_2O.

$(C_{10}H_{12}O_4N_2)_2$ Ber. C 53,55 H 5,40 Gef. C 53,61 H 5,53

α-(4-Methoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetat (II). 100 g Nitrosit wurden in 500 ccm Essigsäureanhydrid aufgeschlämmt und portionsweise mit einem Gemisch von 10 ccm Essigsäureanhydrid und 10 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,75) versetzt. Das Gemisch erwärmte sich von selbst auf 40—50°. Nachdem das Nitrosit unter lebhafter Gasentwicklung fast vollständig verschwand, wurde die Lösung in 4 Liter stark turbiniertes Wasser gegossen und das Gemisch kräftig solange weitergerührt, bis sich das überschüssige Essigsäureanhydrid vollkommen zersetzte. Das Reaktionsprodukt fiel als hellgelbes Öl aus, das nicht krystallisiert werden konnte. Es wog 105 g. Zur weiteren Verarbeitung erwies sich diese Rohsubstanz genügend rein. Sie destillierte bei 3 mm bei 195°, jedoch unter geringer Zersetzung zu Essigsäure und β-Nitro-anethol (III); dies erhellt auch aus dem Ergebnis ihrer Analyse.

4,210 mg Subst.: 8,95 mg CO_2, 2,18 mg H_2O.

$C_{12}H_{15}O_5N$ Ber. C 56,61 H 5,89 Gef. C 57,95 H 5,80

Will man die Nitroverbindung der Reduktion unterwerfen, so ist ihre Isolierung überflüssig. Ihre Lösung in Essigsäureanhydrid, die bei der Darstellung gewonnen wird, kann folgendermaßen unmittelbar zur Katholytbereitung (vgl. unten) herangezogen werden: die Lösung wird mit der zur Zersetzung des Essigsäureanhydryds theoretisch nötigen Menge Wasser und mit der 3-fachen Menge Alkohol versetzt und einige Stunden sich selbst überlassen.

β-Nitro-anethol (III). 15,2 g der Acetoxy-nitro-verbindung (II) wurden in 20 ccm 20%-iger äthanolischer Kalilauge gelöst, wobei eine starke Farbvertiefung und Erwärmung auftritt. Nach dem Abkühlen der Lösung schied sich das β-Nitro-

[10] Vgl. H. Wieland, Ann. Chem. **329**, 262 (1903).

anethol in langen, citronengelben Nadeln aus. Ausbeute an Rohprodukt 11 g (88% d. Th.). Zur Analyse wurde das Produkt aus Methanol wiederholt umgelöst. Schmp. 47°. Identisch mit einem, auf anderem Wege gewonnenen[11]) Produkt (Mischprobe).

4,963 mg Subst.: 11,36 mg CO_2, 2,47 mg H_2O.

$C_{10}H_{11}O_3N$ Ber. C 62,14 H 5,47 Gef. C 62,19 H 5,58

α-(4-Methoxy-phenyl)-*β*-(N-acetyl-hydroxylamino)-propanol (IV). Eine aus 48 g Nitrosit gewonnene essigsaure-alkoholische Lösung (1 Liter) der Acetoxy-nitro-verbindung (II) wurde mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt und der elektrochemischen Reduktion unterworfen. Die Arbeitsweise und Einrichtung war mit der a. a. O.[12]) angegebenen vollkommen gleich. Als Kathodenmaterial diente technisches Blei. Stromdichte 0,07 Amp./1 cm² Kathodenfläche. Temperatur 35—40°. Strommenge 40 Amp.-Stunden. Nach dem Abschluß des Stromdurchleitens wurde der Katholyt mit einer gesättigten Lösung von 25 g Natriumacetat versetzt und i. V. bei einer Badtemperatur von 40—50° bis auf 200 ccm eingeengt. Versetzt man den Rückstand mit 400 ccm Wasser, so scheidet sich die Hydroxylaminoverbindung (IV) teilweise ölig, teilweise krystallin aus. Sie wurde mit Chloroform ausgezogen, der mit Natriumsulfat getrocknete Auszug bis zur Sirupkonsistenz eingeengt und mit der 3—4-fachen Menge Benzol versetzt. Die Hydroxylaminoverbindung (IV) schied sich in Form feiner, farbloser Nadeln aus (17 g). Die Substanz reduziert stark heiße Fehlingsche Lösung. Sie ist in verdünnten Alkalien augenblicklich, in verdünnten Mineralsäuren nur nach längerer Einwirkung (Acetylwanderung!) löslich. Mit Ferrichlorid zeigt sie auch noch in Spuren eine intensive Violettfärbung. Zur Analyse wurde sie aus wäßrigem Methanol umgelöst. Schmp. 144°.

5,239 mg Subst.: 11,62 mg CO_2, 3,48 mg H_2O.

$C_{12}H_{17}O_4N$ Ber. C 60,22 H 7,16 Gef. C 60,48 H 7,43

α-(4-Methoxy-phenyl)-*α*-acetoxy-*β*-hydroxylamino-propan-chlorhydrat (Chlorhydrat von VI). N ⟶ O-Acetyl-

[11]) H. Wieland, Ann. Chem. **329**, 263 (1903).

[12]) V. Bruckner, Ann. Chem. **518**, 236 (1935); V. Bruckner u. A. Krámli, dies. Journ. (2) **143**, 293 (1935).

verschiebung: 0,5 g der N-Acetylverbindung (IV) wurden in 3 ccm kalter methanolischer n-Salzsäure gelöst. Das Chlorhydrat des O-Acetats schied sich schon nach einigen Minuten in Form farbloser Prismen aus, die aus Methanol–Äther umgelöst werden konnten. Schmp. 145° u. Zers. Die Substanz ist in Wasser sehr leicht löslich. Ihre wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte sehr energisch.

4,778 mg Subst.: 9,92 mg CO_2, 3,00 mg H_2O.

$C_{12}H_{18}O_4NCl$ Ber. C 52,40 H 7,02 Gef. C 52,33 H 7,01

O ⟶ N-Acetylverschiebung: Eine gesättigte wäßrige Lösung des Chlorhydrats wurde mit 10%iger Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Die N-Acetylverbindung (IV) schied sich nach einigem Stehen aus und wurde nach dem Umlösen aus wäßrigem Methanol durch ihren Schmelzpunkt identifiziert.

Benzylidennitron des α-(4-Methoxy-phenyl-β-hydroxylamino-propanols (VIII). a) Aus der O-Acetylverbindung (VI): 0,3 g des Chlorhydrates der Verbindung (VI) wurden in 2 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 0,2 ccm Benzaldehyd versetzt und das Gemisch mit 2 n-Sodalösung alkalisch gemacht. Nach andauerndem Turbinieren wurde das Gemisch längere Zeit zwischen Eis stehen gelassen, wobei das ölige Reaktionsprodukt erstarrte. Es wurde zuerst aus wäßrigem Methanol, danach aus Benzol-Ligroin wiederholt umgelöst. Farblose, glänzende Prismen vom Schmp. 148°. Identisch mit dem nach b) gewonnenen Produkt (Mischprobe).

b) Aus der entacetylierten Hydroxylaminoverbindung (X): 2 g der N-Acetylverbindung (IV) wurden mit 20 ccm 10%iger Schwefelsäure am Wasserbad 1 Stunde erwärmt, nach dem Abkühlen in der Lösung 1,5 ccm Benzaldehyd emulgiert und das stark turbinierte Gemisch mit gesättigter Sodalösung alkalisch gemacht. Es fiel ein mit Krystallen durchsetztes Öl aus, das aus Methanol krystallisiert werden konnte. Stark glänzende Prismen vom Schmp. 148°. Eine Mischprobe mit der nach a) gewonnenen Substanz ergab keine Schmelzpunktdepression.

4,382 mg Subst.: 11,46 mg CO_2, 2,68 mg H_2O.

$C_{17}H_{20}O_3N$ Ber. C 71,32 H 7,04 Gef. C 71,29 H 6,85

α-(4-Methoxy-phenyl)-*β*-acetylamino-propanol (V). Eine aus 25 g Nitrosit gewonnene essigsaure-alkoholische Lösung (400 ccm) der Acetoxy-nitroverbindung (II) wurde mit 25 ccm konz. Salzsäure versetzt und der elektrochemischen Reduktion unterworfen. Die Arbeitsweise war mit der a. a. O.[12]) angegebenen vollkommen gleich. Auf die chemische Reinheit des Bleiüberzuges der Kathode ist strengstens zu achten! Stromdichte 0,07 Amp./1 qcm Kathodenfläche. Temperatur 55—60°. Strommenge 35 Amp.-Stunden. Nach dem Durchstreichen der angegebenen Strommenge wurde der Katholyt mit 15 g Natriumacetat versetzt und bei Unterdruck (Badtemperatur 50°) bis auf 50 ccm eingeengt. Der Rückstand wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt, um die Ausscheidung der als Nebenprodukt etwa entstandener Hydroxylaminoverbindung zu bewirken; war die Kathode richtig vorbereitet, so konnte die Hydroxylaminoverbindung niemals nachgewiesen werden. Das Filtrat der mit Tierkohle bei Raumtemperatur behandelten Lösung wurde im starken Überschuß mit Soda versetzt und das Gemisch einige Stunden zwischen Eis stehen gelassen. Es schieden sich 10 g der Acetylaminoverbindung (V) in Form farbloser Prismen aus. Durch Einengen des chloroformigen Auszuges von der Mutterlauge konnten weitere 2 g gewonnen werden. Das Produkt wurde aus Chloroform umgelöst. Unlöslich in verdünnten Alkalien; in verdünnten Mineralsäuren nur nach längerer Einwirkung (Acylwanderung!) löslich. Stark glänzende Prismen vom Schmp. 141°.

5,463 mg Subst.: 12,92 mg CO_2, 3,85 mg H_2O.

$C_{12}H_{17}O_3N$ Ber. C 64,53 H 7,68 Gef. C 64,47 H 7,89

α-(4-Methoxy-phenyl)-*α*-acetoxy-*β*-amino-propanchlorhydrat (Chlorhydrat von VII). N⟶O-Acetylverschiebung: 2,23 g der Acetylaminoverbindung (V) wurden in 10 ccm Aceton gelöst, die Lösung mit 10 ccm n-Salzsäure versetzt und in einer Schale bei Raumtemperatur eingetrocknet. Der farblose, krystalline Rückstand wurde aus Methanol–Äther (1 : 1) umgelöst. Farblose, seidenglänzende Nadeln (2,3 g) vom Schmp. 188°. Leicht löslich in Wasser.

5,324 mg Subst.: 10,88 mg CO_2, 3,38 mg H_2O.

$C_{12}H_{18}O_3NCl$ Ber. C 55,47 H 6,99 Gef. C 55,73 H 7,11

O ⟶ N-Acetylverschiebung: Eine gesättigte wäßrige Lösung von 0,23 g des obigen Chlorhydrats wurde mit 1 ccm n-Sodalösung versetzt. Nach einigem Stehen erstarrt die anfangs ölig ausgeschiedene Substanz zu farblosen Prismen. Sie schmolz nach dem Umlösen aus Chloroform bei 141° und war identisch mit der bei der Reduktion gewonnenen Acetylaminoverbindung (V).

α-(4-Methoxy-phenyl)-β-amino-propanol-chlorhydrat (IX). 3 g der Acetylaminoverbindung (V) wurden in 30 ccm 2 n-Salzsäure gelöst, die Lösung am Wasserbad 1 Stunde erwärmt und nach dem Behandeln mit Tierkohle zwischen Eis stehen gelassen. Nach einigem Stehen schied sich das Chlorhydrat in Form farbloser Prismen aus, die aus Äthanol umgelöst werden konnten. Schmp. 235°.

4,820 mg Subst.: 9,79 mg CO_2, 3,27 mg H_2O.

$C_{20}H_{16}O_2NCl$ Ber. C 55,15 H 7,41 Gef. C 55,38 H 7,59

Frl. Dr. M. Kovács Oskolás danken wir verbindlichst für die Ausführung der Mikroanalysen.

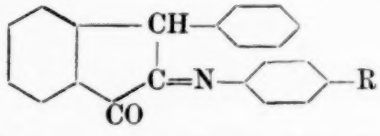
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Verhalten offener und cyclischer Ketone gegen Nitrosokörper

Von **P. Pfeiffer** und **H. Böttcher**

(Eingegangen am 18. Februar 1936)

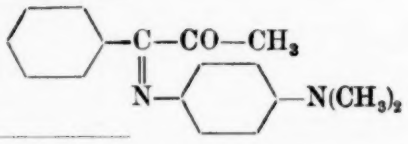
P. Pfeiffer und L. de Waal[1]) haben vor kurzem gezeigt, daß bei der Reaktion von Nitrosoanisol und Nitrosodimethylanilin mit 1-Phenylindanon-(3) tieffarbige Anile der Formel

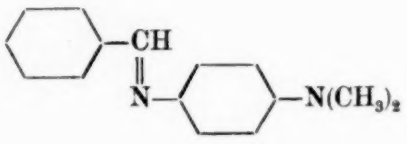


entstehen, die bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs unter Ringerweiterung in gut krystallisierte Autoxydationsprodukte der Isochinolinreihe übergehen.

Wir haben nun, in Ergänzung dieser Arbeit, die Einwirkung von Nitrosokörpern auf vier offene Ketone: Phenylaceton, Desoxybenzoin, Dibenzylketon und p-Methoxy-phenoxy-phenylaceton, und auf die beiden cyclischen Ketone: Trimethyl-brasilon und Tetramethyl-hämatoxylon studiert, und sind zu folgendem Resultat gelangt:

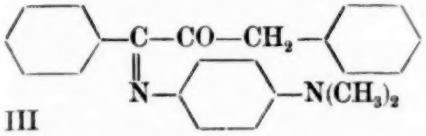
Läßt man Nitrosodimethylanilin auf Phenylaceton bei Gegenwart von Alkali einwirken, so erhält man statt des gesuchten Kondensationsproduktes I in sehr guter Ausbeute Benzaldimethyl-p-phenylendiamin II vom Schmp. 99—100°, welches offenbar durch Hydrolyse des primär gebildeten Anils I entstanden ist.

I 

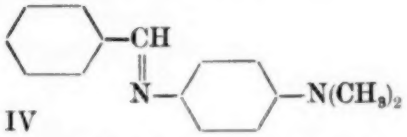
II 

[1]) Ann. Chem. **520**, 185 (1935).

Beim Dibenzylketon ist der Reaktionsverlauf der gleiche. Aus dem primären Reaktionsprodukt III entstehen durch sofort einsetzende Hydrolyse der Benzalkörper IV und das Natrium-



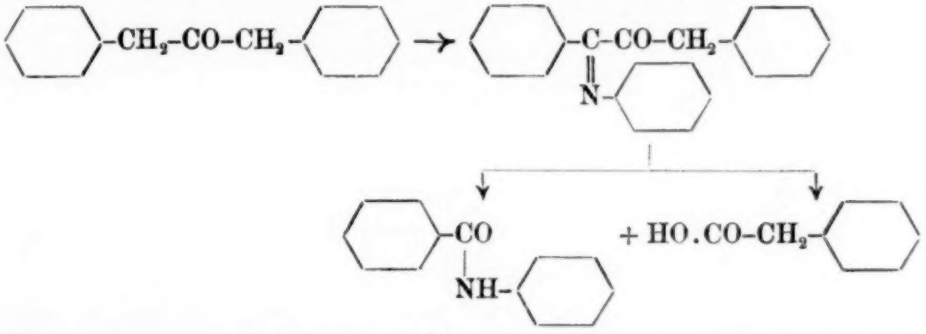
III



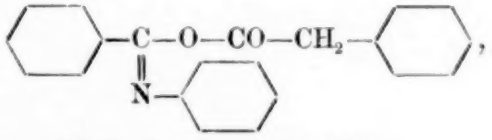
IV

salz der Phenylessigsäure; die erstere Verbindung wurde in Form des beim Kochen mit Salzsäure auftretenden Benzaldehyds, die letztere als freie Säure vom Schmp. 76° nachgewiesen. Desoxybenzoin und Methoxyphenoxy-phenyl-aceton schließen sich in ihrem Verhalten gegen Nitrosodimethylanilin ganz diesen beiden Ketonen an.

Einen andersartigen Verlauf nimmt die Einwirkung von Nitrosobenzol und Alkali auf die erwähnten Ketone. So bilden sich aus Dibenzylketon, Nitrosobenzol und Alkali nicht etwa, wie man erwarten sollte, Benzalanilin und Phenylessigsäure, sondern Benzanilid und Phenylessigsäure:



Wir haben es also hier nicht mit einer normalen hydrolytischen Spaltung, sondern mit einer Hydrolyse unter Aufnahme von Sauerstoff zu tun. Vielleicht entsteht aus dem Anil primär das Anhydrid:



welches dann der Hydrolyse anheimfällt.

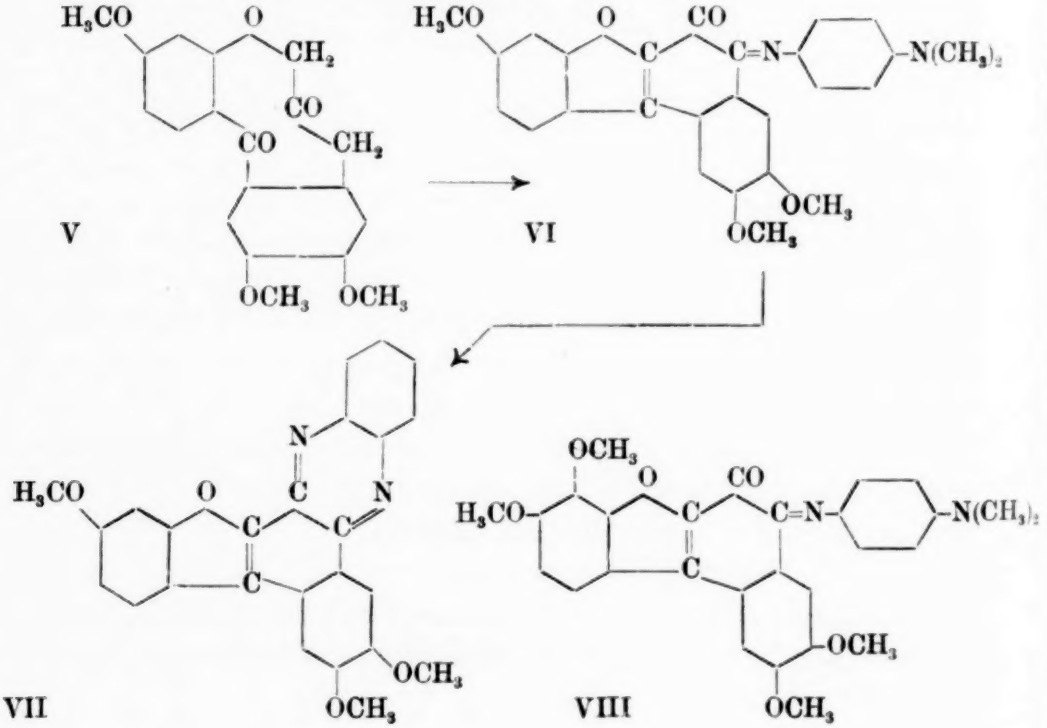
In voller Analogie hierzu liefern bei der Einwirkung von Nitrosobenzol Desoxybenzoin: Benzanilid und Benzoesäure, und Methoxyphenoxy-phenyl-aceton: Benzanilid und Methoxyphenylessigsäure.

Derartige Aufspaltungen der Kohlenstoffketten bei Ketonen können sicherlich in geeigneten Fällen gute Dienste bei Konstitutionsbestimmungen leisten.

Bei den von uns untersuchten cyclischen Ketonen Trimethyl-brasilon und Tetramethyl-hämatoxylon, den Oxydationsprodukten des Trimethyl-brasilins und Tetramethyl-hämatoxylins, nimmt die Reaktion mit Nitroso-dimethylanilin und Alkali einen normalen Verlauf. Die Kondensationsprodukte sind hier durchaus stabil und werden nicht hydrolytisch aufgespalten; die einzige Komplikation ist die, daß neben der Kondensationsreaktion noch eine Wasserabspaltung unter Naphthalinringschluß erfolgt, die für die beiden Ketone direkt charakteristisch ist.

Das aus Trimethyl-brasilon V erhaltene Anil VI, ein Derivat des Benzofurano-β-naphthochinons, bildet grünschwarze Nädelchen, die sich mit tief grüner Farbe in Pyridin und Eisessig lösen; mit o-Phenylendiamin geht das Kondensationsprodukt unter Abspaltung von Dimethyl-p-phenylendiamin in den gelb gefärbten Phenazinkörper VII vom Schmp. 261,5° über.

Vom Tetramethyl-hämatoxylon VII leitet sich das olivgrün schillernde Anil VIII ab, das mit o-Phenylendiamin ein gelboranges Phenazin vom Schmp. 279° liefert.



Versuchsteil

1. Verhalten von Phenylaceton gegen Nitrosodimethylanilin

Man verdünnt 1 g Phenylaceton mit etwas Alkohol, gibt zunächst 1,2 g p-Nitrosodimethylanilin und dann in kleinen Portionen unter guter Kühlung 1,7 ccm 25 %-ige Kalilauge hinzu. Abscheidung eines gelben Produktes, das mehrmals aus 50 %-igem Alkohol umkrystallisiert wird. Gelbe Blättchen vom Schmp. 99—100°; Ausbeute etwa 90 % d. Th. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Mit wäßrigen Mineralsäuren tritt Zersetzung unter Bildung von Benzaldehyd ein. Analyse und Schmelzpunkt der Verbindung zeigen, daß Benzaldimethyl-p-phenylendiamin vorliegt.

5,098 mg Subst.: 14,945 mg CO_2, 3,240 mg H_2O. — 6,264 mg Subst.: 0,694 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{15}H_{16}N_2$	Ber. C 80,31	H 7,20	N 12,49
	Gef. „ 79,95	„ 7,11	„ 12,77

Mit Nitrosobenzol wurde kein brauchbares Resultat erhalten.

2. Verhalten von Desoxybenzoin gegen Nitrosokörper

Verhalten des Ketons gegen Nitrosodimethylanilin. Man versetzt eine Lösung von 1 g Desoxybenzoin (Schmp. 52—54°) und 0,80 g p-Nitrosodimethylanilin in 96 %-igem Alkohol tropfenweise mit 1 ccm 30 %-iger Natronlauge und erhitzt 2 Stunden lang auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden. Dann verdünnt man mit Wasser und äthert mehrfach aus.

Die wäßrige Schicht wird zur Trockne verdampft und der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgeschlämmt. Es bilden sich farblose Krystalle, die auf Ton abgepreßt und aus Wasser umkrystallisiert werden. Es liegt nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt Benzoesäure vom Schmp. 121° vor[1].

Die ätherische Lösung, in der die entstandene Schiffsche Base vorhanden ist, wird zur Trockne verdampft, mit konz.

[1]) Man kann auch so verfahren, daß man die wäßrige Schicht ansäuert, dann ausäthert und den Äther verdunsten läßt: es hinterbleibt dann die gesuchte Benzoesäure.

Salzsäure versetzt und $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Der durch Hydrolyse der Schiffschen Base gebildete Benzaldehyd ist schon am Geruch zu erkennen. Er wird mit Wasserdampf abgeblasen und in Äther aufgenommen; beim Schütteln der ätherischen Lösung mit wäßrigem Bisulfit bildet sich die bekannte Bisulfitverbindung, die mit Soda wieder freien Benzaldehyd gibt.

Verhalten des Ketons gegen Nitrosobenzol. Eine Lösung von 1 g Desoxybenzoin und 0,6 g Nitrosobenzol in wenig 96%-igem Alkohol wird langsam mit 4,8 ccm 10%-iger Natronlauge versetzt und das Ganze 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, mehrmals ausgeäthert, die ätherische Schicht mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der ölige Rückstand wird mit Salzsäure aufgekocht; dann wird mit Wasserdampf abgeblasen, wobei unverbrauchtes Keton übergeht. Das Destillat zeigt einen ganz schwachen Geruch nach Benzaldehyd. Im Kolben scheidet sich ein braunes, harziges Produkt ab, das auf Ton abgepreßt, mit etwas Äther verrieben und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Nach Schmp. (162°) und Mischschmelzpunkt liegt Benzanilid vor. Aus der ausgeätherten wäßrigen Schicht läßt sich Benzoesäure isolieren.

3. Verhalten von Dibenzylketon gegen Nitrosokörper

Darstellung des Dibenzylketons aus dem Calciumsalz der Phenylessigsäure[1]). $Sdp._{12\,mm} = 181—184°$; Schmp. 37°.

Verhalten des Ketons gegen p-Nitrosodimethylanilin. Man löst 1 g Keton und 0,8 g Nitrosodimethylanilin in der notwendigen Menge Alkohol, gibt tropfenweise 2,0 ccm 30%-ige Natronlauge hinzu und erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbad. Nach 2-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat sich ein brauner Krystallbrei gebildet, den man mit Wasser verdünnt und mehrmals ausäthert.

Die wäßrige Schicht wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert; dann wird die ätherische Schicht mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, die Natriumsalzlösung eingeengt und angesäuert. Es fällt ein farbloser, krystallinischer Niederschlag aus, der nach Krystall-

[1]) C. Engler u. E. Löw, Ber. **26**, 1437 (1893).

form, Geruch, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt Phenylessigsäure ist.

Die ätherische Schicht, welche die Schiffsche Base enthält, wird zur Trockne gedampft, mit Salzsäure aufgekocht und mit Wasserdampf destilliert. Es geht Benzaldehyd über der als Bisulfitverbindung isoliert wurde.

Arbeitet man bei diesem Versuch ohne Zusatz von Nitrosodimethylanilin, verfährt aber im übrigen genau nach obiger Vorschrift, so entstehen nur Spuren von Phenylessigsäure, erkennbar am Geruch; der Nachweis von Benzaldehyd verlief ganz negativ.

Verhalten gegen Nitrosobenzol. Es wurde wiederum Phenylessigsäure erhalten; aus der ätherischen Lösung ließ sich aber kein Benzaldehyd erhalten, vielmehr hatte sich Benzanilid vom Schmp. 161—162° gebildet, das sich leicht isolieren ließ.

4. Verhalten von 1(p-Methoxy-phenoxy)-3-phenyl-aceton gegen Nitrosokörper

Darstellung des Ketons nach P. Pfeiffer und A. Diebold[1]); Schmp. 48,5—49°[2]).

Verhalten des Ketons gegen Nitrosodimethylanilin. Man löst 5 g Keton und 3 g Nitrosodimethylanilin in der eben nötigen Menge Alkohol und versetzt die Lösung nach und nach mit 9 ccm 10%iger Natronlauge. Da sich hierbei das Reaktionsgemisch erwärmt, so muß gekühlt werden. Das Ganze erstarrt bald zu einem Krystallbrei, der nach 10 Minuten abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und mit siedendem Alkohol ausgezogen wird. Es hinterbleiben fast farblose kleine Blättchen, die das Natriumsalz der p-Methoxy-phenoxyessigsäure darstellen. Mit verdünnter Salzsäure läßt sich das Salz in die freie Säure überführen, die nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit der p-Methoxy-phenoxyessigsäure ist.

Die alkoholischen und ätherischen Filtrate enthalten die Schiffsche Base; sie werden eingeengt und mit Salzsäure

[1]) Dies. Journ. **148**, 24 (1937).

[2]) Das Oxim schmilzt bei 69—70° (farblose Nädelchen), das Semicarbazon bei 143° (kleine Nädelchen).

gekocht. Es entsteht freier Benzaldehyd, der durch Wasserdampfdestillation abgetrennt werden kann.

Verhalten gegen Nitrosobenzol. Man versetzt eine Lösung von 2,5 g Keton und 1,0 g Nitrosobenzol in der eben notwendigen Menge von 96%igem Alkohol langsam mit 6,5 ccm 10%iger Natronlauge (die Lösung siedet sofort auf) und erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und äthert mehrmals aus. Aus der wäßrigen Schicht läßt sich wie oben p-Methoxyphenyl-essigsäure isolieren. Die ätherische Lösung wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und mit konz. Salzsäure versetzt. Bläst man nun mit Wasserdampf ab, so geht ein gelbes Öl über, das aus unverändertem Keton besteht (Geruch von Benzaldehyd tritt nicht auf). Im Kolben hinterbleibt eine dunkle, harzige Masse neben frei umher schwimmenden kleinen Krystallen. Letztere erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Benzanilid.

Bei weiteren Versuchen, die wie oben, aber ohne Zufügung von Nitrosokörpern durchgeführt wurden, wurde keine Methoxyphenoxyessigsäure und auch kein Benzaldehyd erhalten.

5. Verhalten von Trimethyl-brasilon gegen Nitroso-dimethylanilin

Über die Darstellung des Trimethylbrasilons(V) vgl. A. W. Gilbody und W. H. Perkin[1]) und J. Herzig und J. Pollak[2]). Aus Eisessig umkrystallisiert: farblose Krystalle vom Schmp. 172 bis 180°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure tief orange.

Man engt eine Lösung von 0,5 g Trimethylbrasilon und 0,25 g p-Nitrosodimethylanilin in Aceton soweit ein, daß sie gerade noch klar bleibt, gibt 0,5 ccm 20%ige Natronlauge hinzu, schwenkt in der Siedehitze gut um und läßt erkalten. Es bildet sich ein schwarzer Krystallbrei, der abfiltriert und mehrfach mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Zur Reinigung löst man 1 g des Rohproduktes in 2000 ccm Aceton, filtriert und versetzt mit 300—400 ccm Wasser. Man erhält so das Kondensationsprodukt in mikroskopisch kleinen, grün-schwarzen

[1]) Journ. chem. Soc., London **81**, 1041 (1902).
[2]) Monatsh. Chem. **2**, 3173 (1902).

Nädelchen, die außerordentlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln sind, sich aber gut mit tiefgrüner Farbe in Eisessig und Pyridin lösen. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefvioletter Farbe. Es liegt eine Verbindung der Formel $C_{27}H_{24}O_5N_2$ vor, deren Konstitution durch die Formel VI wiedergegeben wird. Zur Analyse Trocknen der Substanz im Hochvakuum bei 80°.

4,502, 4,524 mg Subst.: 11,600, 11,650 mg CO_2, 2,220, 2,100 mg H_2O.

$C_{27}H_{24}O_5N_2$	Ber.	C 71,01	H 5,30	N 6,14
	Gef.	„ 70,27, 70,23	„ 5,52, 5,19	„ 6,06

Mit o-Phenylendiamin geht das schwarze Kondensationsprodukt in den Phenazinkörper VII über. Man löst 0,9 g des schwarzen Produktes und 0,3 g o-Phenylendiamin in 30 ccm siedendem Eisessig und erhitzt 10 Minuten auf dem Wasserbad zum Sieden. Es bildet sich ein schmutziggelber Krystallbrei, den man nach dem Erkalten abfiltriert und mit 96%igem Alkohol auswäscht. Zur Reinigung schlämmt man das Rohprodukt in 96%igem Alkohol auf, gibt in der Siedehitze soviel Chloroform hinzu, daß sich gerade alles auflöst, filtriert und läßt erkalten. Es krystallisieren lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 261,5° aus. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe. Zur Analyse Trocknen der Substanz im Hochvakuum bei 60—70°.

5,013 mg Subst.: 13,295 mg CO_2, 1,900 mg H_2O. — 3,054 mg Subst.: 0,177 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{25}H_{18}O_4N_2$	Ber.	C 73,15	H 4,42	N 6,83
	Gef.	„ 72,33	„ 4,24	„ 6,78

6. Verhalten von Tetramethyl-hämatoxylon gegen p-Nitrosodimethylanilin

Darstellung des Tetramethyl-hämatoxylons nach W. H. Perkin[1]). Schmelzpunkt der farblosen Krystalle 193°.

Man schlämmt 2 g Tetramethylhämatoxylon und 0,8 g Nitrosodimethylanilin in Aceton auf und gibt nach kräftigem Durchkochen 2 ccm 40%ige Natronlauge hinzu. Dann engt man die Lösung so weit ein, daß die grüne Farbe nach grünschwarz umschlägt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur

[1]) Journ. chem. Soc., London 81, 1060 (1902).

filtriert man das krystalline, schwarze Reaktionsprodukt ab und wäscht es mit Alkohol und Äther. Zum Umkrystallisieren löst man 1 g Rohprodukt in 1000 ccm Aceton und gibt 200 bis 300 ccm Wasser hinzu. Nach kurzer Zeit scheiden sich winzige Nädelchen ab, die eine olivgrün schillernde Oberfläche haben. Die Verbindung ist mit dunkelgrüner Farbe leicht löslich in Pyridin und Eisessig; sie löst sich sehr schwer in den meisten sonstigen Lösungsmitteln. Konz. Schwefelsäure gibt eine tiefviolette Lösung. Es liegt hier eine Verbindung der Formel $C_{28}H_{26}O_6N_2$ vor, deren Konstitution durch das Schema VIII wiedergegeben wird. Zur Analyse wird die Verbindung im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

4,880 mg Subst.: 12,280 mg CO_2, 2,310 mg H_2O. — 5,444 mg Subst.: 0,282 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{28}H_{26}O_6N_2$	Ber.	C 69,11	H 5,39	N 5,76
	Gef.	„ 68,63	„ 5,30	„ 5,89

Mit o-Phenylendiamin entsteht unter Abspaltung von Dimethyl-p-phenylendiamin der entsprechende Phenazinkörper. Man löst 0,45 g des schwarzen Produktes und 0,15 g o-Phenylendiamin in der Siedehitze in 15 ccm Eisessig und erhitzt 10—15 Minuten lang im Luftbad zum Sieden. Es bildet sich ein olivfarbener Krystallbrei, der abfiltriert und mit 96%igem Alkohol gewaschen wird. Nach 4—5-maligem Umkrystallisieren aus Pyridin bildet die Verbindung lange, gelb-orangefarbene Nadeln vom Schmp. 279°. Leicht löslich in Pyridin und Chloroform; konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe.

4,512 mg Subst.: 11,690 mg CO_2, 1,790 mg H_2O. — 5,187 mg Subst.: 0,285 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{26}H_{20}O_5N_2$	Ber.	C 70,88	H 4,58	N 6,36
	Gef.	„ 70,66	„ 4,44	„ 6,40

Mitteilung aus dem Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule Stuttgart

Chemilumineszenz cyclischer Hydrazide

Von **Richard Wegler**

(Eingegangen am 15. Februar 1937)

In den letzten Jahren hat die Chemilumineszenz organischer Verbindungen ein gesteigertes Interesse erfahren, nachdem in zwei verschiedenen Verbindungstypen, dem 3-Amino-phthalhydrazid[1]) („Luminol") und dem Dimethyl-diacridylnitrat[2]) Substanzen bekannt geworden sind, die bei der Oxydation intensiv leuchten und alle seither bekannten Chemilumineszenzerscheinungen weit übertreffen. Insbesondere das Amino-phthalhydrazid hat als verhältnismäßig leicht in größerer Menge zugängliche Verbindung durch K. Gleu und K. Pfannstiel[1]) eine eingehendere Bearbeitung erfahren.

Auf Einzelheiten der Darstellung sei hier nicht eingegangen, eine umfassende Literaturübersicht findet sich in der Arbeit dieser Verfasser. Durch die erste Mitteilung Albrechts[3]) war bekannt, daß neben dem 3-Aminophthalhydrazid auch das Phthalsäurehydrazid selbst bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Leuchterscheinungen gibt, allerdings in viel schwächerem Ausmaße. Seitdem sind wenig Versuche unternommen worden über die Verbreiterung der experimentellen Basis leuchtender Verbindungen in der Reihe der Hydrazide. Zwar hat schon Albrecht ganz allgemein bei der Oxydation cyclischer Hydrazide Chemilumineszenz festgestellt, ohne aber experimentelles Material in dieser Richtung zu veröffentlichen. Erst Witte[4]) unternahm weitergreifende Versuche über die

[1]) Ztschr. angew. Chem. **48**, 479 (1935); K. Gleu u. K. Pfannstiel, dies. Journ. **146**, 137 (1936).

[2]) H. Decker u. W. Petsch, dies. Journ. **143**, 211 (1935); K. Gleu u. W. Petsch, Ztschr. angew. Chem. **48**, 57 (1935).

[3]) Ztschr. physik. Chem. **136**, 321 (1928).

[4]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **54**, 471 (1935).

Leuchtfähigkeit verschiedener Hydrazide bei der Oxydation. Er fand auch, daß das 4-Amino-phthalhydrazid sich durch dieselbe Luminescenz auszeichnet wie das 3-Aminoderivat. Meine Beobachtungen in dieser Richtung decken sich voll mit den Ergebnissen von Witte. Auf die Frage der Luminescenzfähigkeit andersartig gebauter Hydrazide, etwa des Di-p-Nitrobenzoesäure-hydrazids werde ich später noch näher eingehen, nachdem A. A. M. Witte auch schon diesen Fragenkomplex angeschnitten hat, ohne eine endgültige Entscheidung zu treffen. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, welchen Einfluß die Substitution des Benzolringes in Phthalhydraziden auf die Leuchtfähigkeit ausübt, nachdem sich der starke Einfluß der Aminogruppe im Leuchten des Aminophthalhydrazids gegenüber der schwachen Leuchterscheinung des Phthalhydrazids so offensichtlich gezeigt hat, ohne daß wir allerdings bis heute eine theoretische Erklärungsmöglichkeit dafür haben. Ferner sollte versucht werden, Grenzen zu finden für die Leuchtfähigkeit verschiedenster cyclischer Hydrazide, indem nicht nur Phthalsäurederivate zur Untersuchung gelangten, sondern einfacher gebaute Verbindungen vom Typus des Bernsteinsäurehydrazids oder des Dimethylmaleinsäurehydrazids. Als letzte Gruppe sollten am Stickstoff des Azin-ringes substituierte Verbindungen in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden.

Katalyse der Leuchterscheinungen

Vorbedingung für die mitunter notwendige Feststellung geringster Leuchterscheinungen mußte die Möglichkeit sein, schwaches, aber länger andauerndes Leuchten für allerdings kürzere Zeit intensiv zu gestalten. Schon Albrecht hat die Mitteilung gemacht, daß Blut sowie Peroxydase-haltiger Kartoffelsaft in dieser Richtung kräftige Katalyse bei der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd ausüben. Inzwischen ist von Gleu und Pfannstiel weiter ausführlich berichtet worden über die intensive Leuchterscheinung, die sich bei der Oxydation von 3-Aminophthalsäurehydrazid mit Wasserstoffperoxyd durch Zusatz von geringen Mengen Hämin[1]) ergibt. Ich suchte bei meinen Untersuchungen insbesondere Peroxydase-haltiges

[1]) Selbst Hämin gelöst in Kaliumzyanidlösung entfaltet noch seine volle Wirksamkeit, wie ich wiederholt feststellen konnte.

Material zur Katalyse zu verwerten in der Hoffnung, so bei fast vollständigem Fehlen eines auch katalatisch wirksamen Katalysators die Leuchterscheinung für längere Zeit intensiv zu erhalten. Diese Hoffnung hat sich auch als berechtigt erwiesen. Rettich oder fast ebensogut Meerrettich, in Form von Schnitzeln oder als Preßsaft (eventuell angereichert) verwendet, bewirken eine starke Erhöhung des Leuchtens, die allerdings nicht ganz die des Hämins erreicht, dafür aber mitunter während mehrerer Tage anhält, da bei reinen Materialien eine Zersetzung des Wasserstoffperoxyds fast ganz fehlt. Kartoffeln haben sich als weit weniger wirksam erwiesen. Einzelne Meerrettichwurzeln schwanken stark in ihrer katalytischen Wirksamkeit, außerdem scheint ein jahreszeitlich bedingter Wechsel des Peroxydasegehaltes vorzuliegen. Recht anschaulich zeigt ein der Länge nach durchschnittener Meerrettich den wechselnden Gehalt an Peroxydase durch stark verschiedenes Leuchten, das am besten zum Vorschein kommt, wenn der Schnitzel in eine ziemlich konz. Lösung von Aminophthalhydrazid in Alkali und Wasserstoffperoxyd getaucht wird und nach kurzer Zeit wieder aus der Lösung herausgenommen wird. Deutlich unterscheidet sich ein sehr viel hellerer eng begrenzter Teil in der Rindenzone. Die Helligkeit einzelner derartig behandelter Stücke ist so groß, daß bequem ein in nächste Nähe gehaltenes Schriftstück gelesen werden kann. Die hier geschilderte Leuchtreaktion dürfte mitunter wertvolle Dienste leisten bei der Aufsuchung und Verarbeitung Peroxydasehaltigen Materials als rasch auszuführende Testreaktion auf Peroxydase. (Kochen der Schnitzel oder des Preßsaftes zerstört die katalytische Wirksamkeit vollständig entsprechend der längst bekannten Hitzeunbeständigkeit der Peroxydase.) Sowohl die Katalyse des Leuchtens durch Hämin als auch durch Peroxydaselösungen leisteten mir bei der Feststellung sehr schwacher Leuchterscheinungen wertvolle Dienste, ergaben sie doch mitunter noch Leuchten, wenn Wasserstoffperoxyd mit Chlorkalklösung versagte. Es sei hier auch darauf hingewiesen, daß insbesondere Hämin in stark alkalischer Lösung weit intensiveres Leuchten bewirkt als in schwach alkalischer. Auffallend ist, daß dem Hämin nahe verwandte Verbindungen mit Kobalt bzw. Vanadin im Porphyrinkomplex fast keine

katalytische Wirkung entfalten, was gewisse Rückschlüsse auf biologisch mögliche Funktionen des natürlich vorkommenden[1]) Vanadin-haltigen Materials zuläßt[2]). Da Osmiumtetroxyd bei der Oxydation des Bi-acridinderivates neben seiner hervortretenden katalatischen Eigenschaft auch eine Erhöhung des Leuchtens ergab, wurden einige aktive Eisenoxyde[3]) auf ihre katalytische Wirksamkeit für die Leuchterscheinung des Aminophthalhydrazids und des Bi-acridylnitrats untersucht. Trotz starker katalatischer Eigenschaften dieser Eisenoxyde ergab sich keine nennenswerte Katalyse des Leuchtens, ein Zeichen dafür, daß ihnen jede peroxydatische Wirksamkeit fehlt. Andererseits bietet diese Erscheinung auch einen Hinweis für das gänzlich unterschiedliche Verhalten des Aminophthalhydrazids gegenüber Sauerstoff, auch in statu nascendi, und der aktivierten Form, wie ihn Peroxydase oder Hämin bietet. Daß andererseits das Aminophthalhydrazid gegenüber einer aktiven Form von Sauerstoff, auch wenn sie sich nicht in Form des Wasserstoffperoxyds bietet, sehr empfindlich ist, zeigt das Aufleuchten einer verdünnten alkalischen Luminolösung beim Durchgang von Ultraschallwellen, wobei sich charakteristische Leuchtfiguren ausbilden, die aber sofort mit Unterbrechen des Ultraschallwellendurchganges auch aufhören, also nicht von Wasserstoffperoxyd selbst herrühren. [Diese Versuche wurden durchgeführt im Physikalisch-elektrochem. Institut (Vorst. Prof. Grube) in Gemeinschaft mit Doz. Dr. G. Schmid, der auch an anderer Stelle ausführlicher darüber berichten wird.]

Einfluß der Substitution des Benzolringes im Phthalhydrazid

Da die starkes Leuchten bedingende Aminogruppe im Luminol sich chemisch auszeichnet durch eine leichte Oxydations-

[1]) A. Treibs, Ann. Chem. **517**, 173 (1935).

[2]) Hentze, H. **213**, 125 (1933) kommt in einer Besprechung der physiologischen Aktivität von Vanadin-haltigem Blut der Ascidien ebenfalls zu der Ansicht, daß Vanadinchromogen keine dem Hämin ähnliche Funktion ausüben dürfte, sondern eher als H-Donator auftreten dürfte.

[3]) Für die Überlassung von Kobalt und Vanadin-porphyrinkomplexen bin ich Herrn Doz. Dr. A. Treibs, Technische Hochschule München und für verschiedene aktive Eisenoxyde Herrn Prof. Dr. Dr. Fricke, Direktor am Anorg.-chem. Institut der Technischen Hochschule Stuttgart, zu besonderem Danke verpflichtet.

fähigkeit, wurden Phthalhydrazide dargestellt mit einer ähnlich leicht oxydierbaren Gruppe an Stelle der Aminogruppe. Daß die Oxydierbarkeit der eingeführten Gruppe mitunter von Bedeutung ist, zeigt das aus dem Amino-phthalhydrazid gewonnene Hydrazino-phthalhydrazid, das mit Wasserstoffperoxyd eine stärkere Lumineszenz ergibt als Aminophthalhydrazid selbst, allerdings tritt bei Zusatz von Hämin nur eine unbedeutende Verstärkung des Leuchtens auf. Besonders oxydationsempfindlich mußte ein Diazoniumsalz des Aminophthalhydrazids sein. Diese Verbindung ergibt auch mit Wasserstoffperoxyd eine bisher noch von keiner anderen Substanz erreichte Brillanz des Leuchtens, die etwa dem besten Leuchten entspricht, das mit Luminol unter Verwendung von Hämin erzielt werden kann. Auch hier ist ein Häminzusatz auf das nur kurz andauernde Leuchten ohne Einfluß.

Auffallend ist, daß Diamino-phthalhydrazid (wenn auch nicht rein dargestellt, so doch nennenswerte Anteile dieser Verbindung enthaltend) trotz leichter Oxydationsfähigkeit keine auch nur annähernd so intensive Lumineszenz ergibt wie das Mono-amino-phthalhydrazid. Lediglich in der Empfindlichkeit auch verdünntester Lösungen erinnert die Verbindung etwas an das Mono-aminoderivat. Noch sehr viel schwächer ist das Leuchten des Diaminopyromellithsäure-dihydrazids, das kaum mehr Leuchterscheinungen gibt und zeigt wie wesentlich die Gesamtgruppierung für die Chemilumineszenz ist. Den Einfluß einer Substitution der Aminogruppe im Luminol zeigten Gleu und Pfannstiel, indem sie das N-Methyl-3-aminophthalhydrazid darstellten, das fast ebenso kräftig leuchtet wie die nicht methylierte Base. Dagegen zeigte eine andere von mir dargestellte Verbindung, die Benzalverbindung des Hydrazino-phthalhydrazids, eine wesentlich verringerte Leuchtkraft, wobei sicher ein Teil des Leuchtens noch zurückzuführen ist auf durch Spaltung entstandene Anteile der freien Hydrazinverbindung.

Da das Anilin eine gewisse Ähnlichkeit in der Oxydationsfähigkeit mit dem Phenol aufweist, wurde auch das 3-Oxyphthalhydrazid dargestellt. Auch hier ergibt sich durch Einführung der Oxygruppe gegenüber dem Phthalhydrazid stark erhöhtes Leuchten, das aber wieder nicht die Intensität des Luminols erreicht. Noch schwächer leuchtend hat sich das

3,6-Dioxy-phthalhydrazid erwiesen, obwohl seine Oxydationsfähigkeit als Hydrochinonderivat recht groß ist, es färbt sich rasch an der Luft in alkalischer Lösung. Alle diese Verbindungen leuchten mit bläulichem Schimmer ähnlich dem des Luminols. Von allen untersuchten Hydraziden, soweit der Farbton bei schwachem Leuchten überhaupt unterschieden werden konnte, hatte nur eine Verbindung etwas andere Leuchtfarbe; es ist dies das Chinoxalin-2,3-dicarbonsäurehydrazid, das mehr grünlich-gelbes Leuchten zeigt. Eine genaue Beobachtung ist erschwert durch die Schwerlöslichkeit der Alkalisalze, die zudem noch braun-rot gefärbte Lösungen geben.

Hydrazide von polycyclischen Ringsystemen, von denen als Beispiel das Anthrachinon-2,3-dicarbonsäurehydrazid[1]) dargestellt und geprüft wurde, ergeben gegenüber dem Phthalsäurehydrazid deutlich verringertes Leuchten. Daß auch der gesättigte Charakter des Azinringes nicht stört, zeigt das Leuchten des Bernsteinsäurehydrazids (nicht rein erhalten). Dieses Beispiel zeigt außerdem, daß dem Azinring kein weiterer Ring angegliedert sein muß, um eine Leuchterscheinung zu verursachen. Für die Oxydation des Dimethyl-maleinsäurehydrazids ist somit ohne weiteres Leuchten zu erwarten, was sich auch bestätigt hat. Ebenso zeigt ein Fünfer-ring, das Dimethyl-malonsäurehydrazid, Luminescenz. Nur zur Vervollständigung der Reihe sei auch das Pyridin-2,3-dicarbonsäurehydrazid angeführt mit einer Leuchtkraft in der Größenordnung des Phthalsäurehydrazids[2]).

Alle diese Verbindungen, deren Darstellung im Versuchsteil (soweit erforderlich) näher beschrieben ist, zeigen also ohne Ausnahme Luminescenz bei der alkalischen Oxydation. Im Hinblick auf die Theorie des Leuchtvorganges, wie sie H. O.

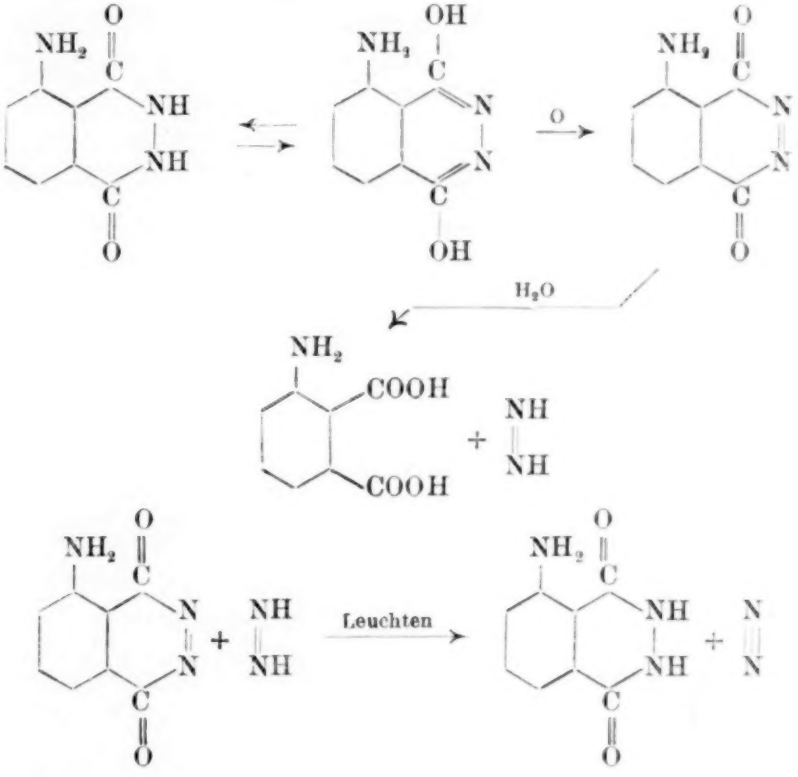
---

[1]) Wilgerodt, dies. Journ. 82, 205 (1910): Darstellung der freien Säure.

[2]) Nachtrag bei der Korrektur: Inzwischen haben K. Gleu und K. Wackernagel, dies. Journ. (2) 148, 72 (1937), das Chinolinsäurehydrazid sowie verwandte Verbindungen dargestelt, ohne aber beim Chinolinsäurehydrazid ein Leuchten beobachtet zu haben. Daß es sich um dieselbe Verbindung handelt, zeigt der übereinstimmende Schmelzpunkt der Verbindung, für die ich allerdings keine exakten Analysen erzielte

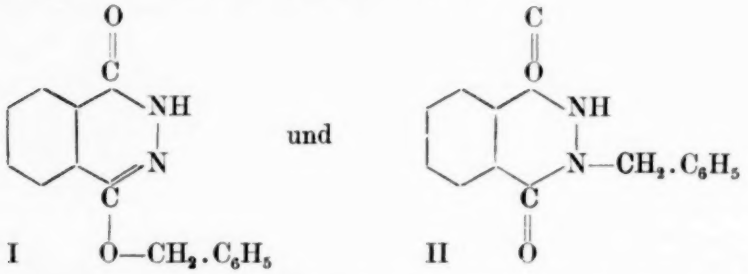
Albrecht gegeben hat, war von besonderem Interesse, festzustellen, ob auch am Stickstoff des Azin-ringes substituierte Hydrazide noch leuchten.

Reaktionsschema nach Albrecht



Inzwischen haben diese Frage auch K. Gleu und Pfannstiel angeschnitten, indem sie für das 3-Methylamino-phthalsäurehydrazid, das an noch unbekannter Stelle des Azin-ringes weiter methyliert ist, bei der Oxydation kein Leuchten mehr feststellen konnten. Sie kommen daher zu der Feststellung, daß für das Auftreten von Leuchten der Hydrazinrest unsubstituiert sein müsse. Ich hatte schon einige Zeit diesen Fragenkomplex in Angriff genommen und an anderen Derivaten gehofft, zu einer klaren und endgültigen Entscheidung zu kommen. Wenn mir auch eine solche Entscheidung heute noch nicht möglich ist, so mögen trotzdem die Versuche mitgeteilt sein, da ich bis heute zu der entgegengesetzten Ansicht wie Gleu und Pfannstiel gelangt bin und die endgültige Klärung von einiger Bedeutung für die Bearbeitung der Chemie des Leuchtens sein dürfte.

Durch Umsatz des leicht darstellbaren Silbersalzes des (Nitro)Phthalhydrazides mit Benzylchlorid gelangte ich zu Benzylderivaten des (Nitro)Phthalhydrazides. Die Benzylgruppe ist bei dieser Reaktion ätherartig gebunden in das Molekül eingetreten (I), wie das ganze chemische Verhalten zeigt. (Die Verbindung ist löslich in konz. Salzsäure, spaltet beim Kochen dieser Lösung Benzylchlorid ab.) Auf dem Wege über die Silbersalze stellten auch schon F. M. Rowe und A. T. Peters[1]) das O-Methylderivat des Phthalsäurehydrazids dar. Die Tatsache der ätherartigen Bindung der Benzylgruppe im Phthalsäurehydrazid wird außerdem erhärtet durch Darstellung der isomeren Verbindung mit Benzyl am Stickstoff der Azingruppierung. Letztere Verbindung wird erhalten durch Reaktion des Phthalsäureanhydrids mit Benzylhydrazin (II)



I II

(Mit der hier angeführten Schreibweise sollen keine Aussagen gemacht werden über eventuell vorliegende Enolformen).

Es erwies sich die O-Benzylverbindung als ganz gut leuchtend bei der Oxydation, aber auch die N-Benzylverbindung ergab bei der Oxydation noch deutliches Leuchten. Ganz ähnliche Erscheinungen wurden gefunden bei den Derivaten des Nitrophthalsäurehydrazids, nur daß dort die Luminescenz nach der Reduktion zur Aminogruppe noch stärker war. Gerade das letztere Beispiel gibt aber Anlaß zu Bedenken. Bei der Reduktion (katalytisch und mit Sn-Salzsäure) könnten Spuren der am N-haftenden Benzylgruppe abgespalten worden sein, was mit der Reaktionsfähigkeit der Benzylgruppe durchaus vereinbar ist. Bei den O-Benzylverbindungen ist noch mehr Vorsicht geboten, hier kann schon durch einen unvollständigen Umsatz des Silber-

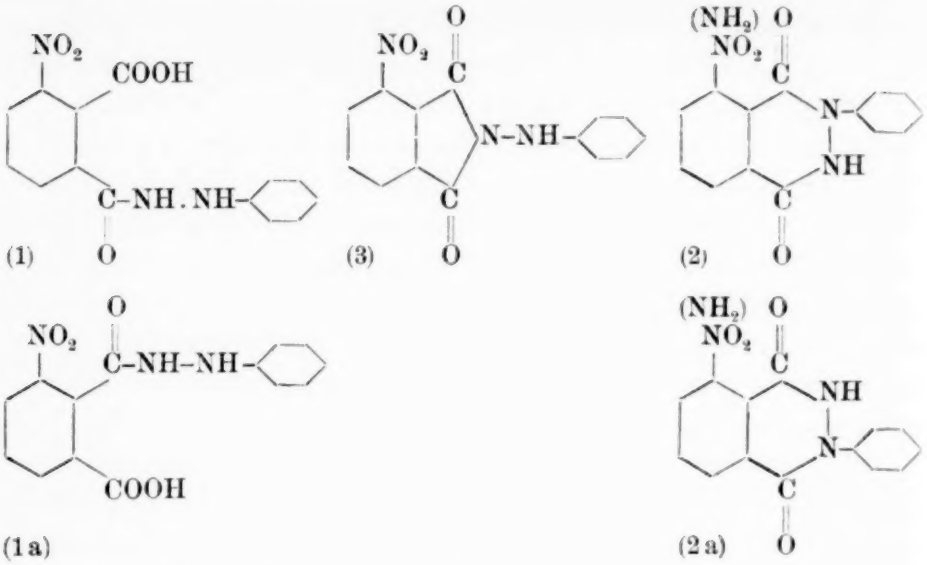
[1]) Journ. chem. Soc., London **1933**, 1331; Chem. Zentralbl. **1934**, I, 227; ferner auch F. M. Rowe, I. G. Gillanu, A. T. Peters, Journ. chem. Soc., London **1935**, 1808; Chem. Zentralbl. **1936**, I, 3333.

salzes eine Spur Phthalhydrazid eingeschleppt worden sein, wenn auch jedesmal mit Lauge, in der nur das unsubstituierte Phthalhydrazid gut löslich ist, eine Reinigung der Reaktionsprodukte durchgeführt worden war. Für N-Benzylphthalhydrazid benutzte ich als Ausgangsmaterial das Benzylhydrazin, das lediglich durch wiederholte Destillation vom Hydrazin befreit werden konnte. Bei der großen Empfindlichkeit des Leuchtens ist auch eine mehrmalige Umkrystallisation des gut krystallisierenden N-Benzylphthalhydrazids als nicht ausreichend zu erachten für den hier notwendigen Reinheitsgrad (zumal Phthalhydrazid sehr viel schwerer löslich ist). Selbst bei doch erreichter Reinheit des N-Benzylphthalhydrazides ist eine oxydative Leuchterscheinung gar nicht unwahrscheinlich, wenn man die Leichtigkeit kennt, mit der gerade der Benzylrest am Stickstoff abgespalten wird, wie Wegler und W. Frank[1]) an verschiedenen tertiären Benzylaminen bei der Oxydation mit salpetriger Säure zeigen konnten.

Aus diesen Gründen versuchte ich, substituierte Hydrazide darzustellen, bei denen an keiner Stelle der Synthese Hydrazin eingeschleppt werden konnte oder so leicht abspaltbare Reste wie die Benzylgruppe vorhanden sind. So suchte ich das Nitrophthalsäure-phenylhydrazid zu gewinnen, das Gleu und Pfannstiel[2]) wahrscheinlich schon in Händen gehabt haben unter Benutzung eines anderen Reaktionsweges; allerdings steht die Konstitution nicht fest. Durch direkten Umsatz von Nitrophthalsäure mit Phenylhydrazin bei 210° erhielt ich Derivate, die in Lauge löslich waren, also entweder ein saures Hydrazid (1 u. 1a) darstellten oder die gesuchten Hydrazide (2 u. 2a), jedenfalls aber nicht die Phthalimidform (3) darstellen können. Nach der Reduktion mit Zink in Eisessig + Salzsäure entstanden aber Verbindungen, die nun in Alkali fast unlöslich waren. Es dürfte ein Gemisch der beiden Formen (2 u. 2a) vorliegen.

Auch diese Verbindungen leuchten deutlich bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und Hämin. Allerdings wird die Leuchtfähigkeit einer Probe, die mehrmals durch Ausfällen mit Säure aus verdünnter alkoholisch-wäßriger Lauge gereinigt

[1]) Ber. **69**, 2071 (1936). [2]) Dies. Journ. **146**, 146 (1936).



wurde, verschwindend gering. Möglicherweise unterscheiden sich aber die beiden Isomeren 2 und 2a grundlegend in ihrer Luminescenz. Das Vorliegen zweier Isomeren wird zudem wahrscheinlich durch den sehr unscharfen Schmp. 216—270°. Gleu hat für sein auf andere Weise erhaltenes Hydrazid den Schmelzpunkt 222°, Bogert[1]) für ein Amino-phthalsäurephenylhydrazid, auf einem dritten Wege erhalten, 285° gefunden. Eine Trennung in zwei reine Derivate ist mir nicht gelungen. Immerhin geben die Versuche Anhalt dafür, daß gewisse am Stickstoff substituierte Phthalhydrazide noch Chemilumineszenz zeigen können. Die Frage wird, ausgehend von größeren Materialmengen, auf verschiedenen Reaktionswegen erneut in Angriff genommen werden. Auf das Problem des Leuchtens offener Hydrazide, wie sie ähnlich schon Witte untersucht hat, etwa des Di-o-aminobenzoesäure-hydrazids soll hier nicht eingegangen werden, obwohl ich auch bei diesen Derivaten schwaches Leuchten feststellen konnte. Auch hier dürfte bei der enormen Empfindlichkeit etwa beigemengter Spuren Nitrophthalsäure bzw. Aminophthalsäure und ihren Hydraziden nur eine umfassende Experimentalarbeit endgültige Klarheit schaffen[2]).

---

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 489 (1909).

[2]) Nachtrag: Inzwischen habe ich auch nach dem Verfahren von Bogert versucht, Amino-phthalsäurephenylhydrazid darzustellen. Durch mehrstündiges Erhitzen von 3-Aminophthalimid mit Phenylhydrazin auf

Eine Tabelle soll einen Überblick geben über Verdünnungen, bei denen einzelne Hydrazide noch Leuchten erkennen lassen bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und Peroxydase oder Hämin als Katalysator. Die Konzentrationen stellen nicht letzte erreichbare Verdünnungen dar, da stets mit nicht weiter ausgeruhten Augen beobachtet worden war. Auffallend ist die große Empfindlichkeit des Luminols, die unter den angewandten Bedingungen die des Biacridyliumsalzes erreicht. Genau wie dort wird übrigens auch beim Luminol in stark alkalischer Lösung bei schwachem Erwärmen schon Leuchten beobachtet.

Übersicht über die Chemilumineszenz einiger Hydrazide

Verbindungen	Max. Verdünnung, in der noch Leuchten zu beobachten ist
Phenazin	leuchtet nicht
Phthalazin	„ „
Phthalazon	„ „
Phthalhydrazid	2.10^{-6} g/ccm
4-Brom-phthalhydrazid[1]	5.10^{-7} „
Pyridin-2,3-dicarbonsäurehydrazid	5.10^{-6}
Dimethyl-maleinsäurehydrazid[2]	6.10^{-6} „
Diäthyl-malonsäurehydrazid[3]	4.10^{-6} „
3-Amino-phthalsäurehydrazid	1.10^{-10} „ ($t = 35\,^{\circ}$C)
	2.10^{-7} „ (noch sehr hell)
Hydrazino-phthalsäurehydrazid	3.10^{-7} „
3,5-Diamino-phthalsäurehydrazid	2.10^{-9}
3-Oxyphthalsäurehydrazid	2.10^{-9} (heller als die Diaminoverb.)
3,6-Dioxy-phthalsäurehydrazid	2.10^{-6}
N,N′-Dibenzyl-phthalsäurehydrazid	leuchtet nicht
3-Amino-phthalsäurebenzylhydrazid	3.10^{-8} g/ccm

210° erhielt ich ein gelbes Reaktionsprodukt, das sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließ, aber auch nach wiederholter Krystallisation keinen scharfen Schmelzpunkt (285°) zeigte, wie er bei Bogert angegeben wird; eine Reinigung zu einem einheitlichen Produkt gelang mir nicht. Auffallend ist, daß sowohl die verschiedenen Mutterlaugen als auch das gereinigte Produkt mit Wasserstoffperoxyd unter Zusatz von Hämin kurz andauerndes, schwaches, aber deutliches Leuchten zeigen.

[1]) H. Waldmann, Dies. Journ. **126**, 66 (1930).

[2]) Zelinsky, Krapiwin, Ber. **22**, 653 (1889).

[3]) A. W. Dox, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3674 (1932).

Beschreibung der Versuche

3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol)

Die Darstellung geschah nach E. H. Hundress[1]). Um besonders reines Ausgangsmaterial zu erhalten, wurde die Reduktion der Nitrogruppe nicht wie dort angegeben mit Schwefelwasserstoff vollzogen, wodurch schlecht zu beseitigende Schwefelbeimengungen entstehen, sondern die Hydrierung mit Pd-Tierkohle in alkalischer Lösung vorgenommen. Die Reduktion gelingt leicht und mit vollständiger Ausbeute.

3-Hydrazino-phthalsäurehydrazid

Diazotierung des 3-Aminophthalsäurehydrazids. 4,5 g „Luminol" werden in verdünnter warmer Natronlauge (geringer Überschuß) gelöst, hierauf 1,9 g Natriumnitrit zugegeben und diese Lösung vorsichtig in überschüssige 10%-ige Salzsäure von -2°C unter stetem Rühren eingetragen. Wird die Diazotierung langsam vorgenommen bei der vorgeschriebenen Temperatur (darf bis $+5^{\circ}$ steigen), so erhält man eine vollständig klare, leicht gelblich gefärbte Lösung des Diazoniumsalzes. Wird die Luminol–Natriumnitritlösung zu rasch oder unter schlechtem Rühren in die Salzsäure gegeben, entstehen dunklere Lösungen, die meist geringe Anteile Diazo-aminoprodukt enthalten. Die Diazolösung ist bei 0° längere Zeit haltbar. In Natronlauge gegeben, bildet sich über braune Zwischenstufen hinweg eine fast farblose Lösung, die mit Phenolen und Naphtholen leicht kuppelt.

Die alkalische Lösung des Diazoniumsalzes leuchtet mit Wasserstoffsuperoxyd außerordentlich hell auf. Die Helligkeit übertrifft wohl auch die Luminescenz des Luminols, die unter Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd und Hämin eintritt. Allerdings ist sie nur von geringer Dauer.

Reduktion zum Hydrazin. In die salzsaure Lösung des Diazoniumsalzes wird bei -8° Salzsäure eingeleitet, hierauf in kleinen Portionen mit Zinnchlorür (30% Überschuß) versetzt unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 0°.

[1]) E. H. Hundress, L. N. Stanley u. A. S. Parker, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 241 (1934).

Nach etwa 2 Stunden hat sich eine krystalline Abscheidung gebildet, die aus dem Chlorhydrat des gebildeten Hydrazins besteht. Zur Befreiung von anhaftendem Zinnsalz wird das Chlorhydrat in etwa 1%-iger Salzsäure gelöst und durch Einleiten von Salzsäure in der Kälte das Hydrazinchlorhydrat wieder zur Abscheidung gebracht. Die Ausbeute an Hydrazinchlorhydrat ist fast vollständig. Mit verdünnter Lauge wird aus dem Chlorhydrat das hellgelbe Hydrazin in Freiheit gesetzt. Letzteres löst sich wie Luminol in Lauge, leuchtet aber auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wesentlich kräftiger als Luminol; allerdings bewirkt ein Zusatz an Hämin als Katalysator nicht wie dort eine so kräftige Steigerung des Leuchteffektes, so daß jedenfalls keine Steigerung des erreichbaren Leuchtens eingetreten ist. Die freie Base schmilzt unscharf unter Gasentwicklung und Zersetzung bei 280—300°.

Aus dem Hydrazinchlorhydrat und Benzaldehyd unter Zusatz der berechneten Menge Lauge läßt sich in Alkohol eine Benzalverbindung erhalten vom Schmp. 310—312°. Die Leuchterscheinungen dieser Benzalverbindung sind unter allen Bedingungen der Oxydation wesentlich geringer als die des Hydrazins oder gar des Luminols.

3,772 mg Subst.: 0,636 ccm N (21°, 754 mm).

Benzalverbindung $C_{15}H_{12}O_2N_4$ Ber. N 20,00 Gef. N 19,43

Mit Lauge spaltet sich leicht wieder Benzaldehyd ab.

3-Oxyphthalsäurehydrazid. Die Darstellung aller Hydrazide geschah, wenn nicht besonders angegeben, in der bei Luminol angeführten üblichen Weise.

3-Oxyphthalsäure. Diese Säure wurde schon wiederholt dargestellt durch Verseifen von 3-Methoxyphthalsäure[1]) oder durch Verkochen des Diazoniumsalzes der 3-Aminophthalsäure[2]). Letztere Methode schien mir, ausgehend von der leicht zugänglichen 3-Nitrophthalsäure, am zweckmäßigsten. Auf eine Isolierung der Aminophthalsäure, die mit Schwierigkeiten verbunden ist, wurde verzichtet, da die Bildung der Aminophthalsäure durch katalytische Reduktion der 3-Nitrophthalsäure in

[1]) Moschner, Ber. 33, 742 (1900). Bentley, Robinson, Weizmann, Journ. chem. Soc. London 91, 111 (1907).

[2]) Bernthsen, Semper, Ber. 19, 167 (1886); 20, 937 (1987).

alkalischer Lösung genau verfolgt werden konnte. Die Reduktion verläuft sehr rasch und vollständig unter Verwendung von Pd-Tierkohle.

Diazotierung. Die alkalische Lösung der gebildeten Aminophthalsäure wurde mit Schwefelsäure kräftig angesäuert und bei + 7° der Diazotierung unterworfen. Das Diazoniumsalz ist in Wasser in der Kälte schwer löslich und scheidet sich fast vollständig ab. (Es kann zur bequemen Reinigung der Aminophthalsäure dienen. Vorsicht! In trocknem Zustand tritt bei etwa 50—60° Verpuffung ein.) Das ausgeschiedene Diazoniumsalz wird mit genügend Wasser in Lösung gebracht unter ganz schwachem Erwärmen. Bei einer Temperatur von 30—40° ist nach etwa $^1/_2$ Stunde die Stickstoffentwicklung beendet. Zweckmäßigerweise wird das Ende festgestellt durch die Kupplungsfähigkeit des Diazoniumsalzes mit Chromotropsäure in alkalischer Lösung. Durch Extraktion mit Äther erhält man eine braune krystallisierte Masse, die aus Benzol, dem etwas Alkohol und Aceton zugesetzt worden war, umkrystallisiert wurde. Die Säure hatte den schon von Remsen und Stokes[1]) gefundenen unscharfen Schmp. 150—152°. Unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther; sehr gut löslich in Äther, Alkohol, Essigester, Aceton und Wasser. Das mit Hydrazinsulfat erhaltene Hydrazid ließ sich aus Aceton–Alkohol (9:1) umkrystallisieren und schmolz unter starker Zersetzung bei etwa 300°. Das Hydrazid ist in Lauge leicht löslich und leuchtet mit Wasserstoffsuperoxyd ähnlich, aber viel schwächer als Luminol.

3,089 mg Subst.: 0,406 ccm N (22°, 754 mm).

$C_8H_6O_3N_2$ Ber. N 15,73 Gef. N 15,10 (?)

Die Verbindung hält hartnäckig etwas saures Hydrazid zurück. Da sie weiter ohne Interesse war, nachdem eine Verstärkung der Luminescenz nicht festgestellt werden konnte, wurde auf die weitere Reinigung verzichtet.

3,5-Diamino-phthalsäurehydrazid

3,5-Dinitrophthalsäure. Die Säure wurde dargestellt nach der von Eder und Widmer[2]) angewandten Methode der

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. 6, 282 (1884).

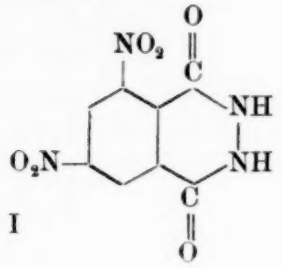
[2]) Helv. chim. Acta 6, 976 (1922).

Nitrierung von o-Toluylsäure zur Dinitroverbindung, Verseifung und anschließende Oxydation des Methyls zum Carboxyl mittels verdünnter Salpetersäure im Bombenrohr. Eder und Widmer machen darauf aufmerksam, daß die früher angewandte Temperatur der Oxydation von 190° stets zu einer Zertrümmerung der Bombenröhren geführt habe, infolge vollständiger Oxydation oder Bildung von Dinitrobenzoesäure. Diese Angaben kann ich bestätigen, zugleich aber auch ergänzen. Als die Säure nach der Vorschrift von Eder und Widmer der Oxydation im V_2A-Autoklaven unterworfen wurde, ergaben sich bei einem Ansatz recht gute Ausbeuten an Dinitrophthalsäure, allerdings war nebenbei auch schon die Bildung von Dinitrobenzoesäure eingetreten, wie die Entscheidung des hohen Druckes ergab.

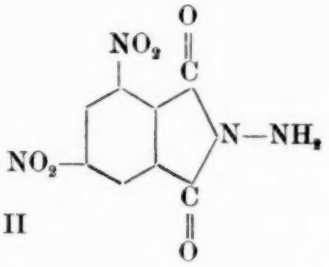
Bei einem neuen Ansatz mit frisch dargestellter Dinitrotoluylsäure ergab sich merkwürdigerweise auch bei noch weiter erniedrigter Oxydationstemperatur unter den mannigfaltigsten Bedingungen nur die Bildung von Dinitrobenzoesäure. Selbst bei Temperaturen von 150—160° war die Bildung der Dinitrobenzoesäure so groß, daß fast keine Dinitrophthalsäure neben unveränderter Dinitrotoluylsäure isoliert werden konnte. Die Ursache der leichten CO_2-Abspaltung wurde deshalb in anderer Richtung gesucht und dafür die von der Nitrierung her der rohen Säure anhaftende Schwefelsäure verantwortlich gemacht. Tatsächlich ergab auch eine aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte Dinitrotoluylsäure bei der Salpetersäureoxydation sofort ausgezeichnete Ausbeuten an Dinitrophthalsäure, und bei reiner Dinitrotoluylsäure war bei Oxydationstemperaturen unter 170° keine nennenswerte CO_2-Abspaltung zu beobachten. Die Oxydation wurde deshalb mit gutem Erfolg ausgeführt mit reiner Säure bei 156—165° während 5—6 Stunden. Aus der Säure läßt sich in bekannter Weise das Anhydrid durch Kochen mit einem 5-fachen Überschuß an Essigsäureanhydrid und Ausfällen mit Benzol darstellen.

Hydrazidbildung. 12 g Anhydrid werden in etwa 15 ccm Alkohol aufgeschwemmt und mit 2,65 g (statt 2,5) Hydrazinhydrat portionsweise versetzt. Der Alkohol wird langsam abgetrieben und der Rückstand noch etwa 3 Stunden auf fast 200° erhitzt. Die braune krystallisierte Masse wird in verdünnter Lauge gelöst und von einem geringen Rückstand abfiltriert.

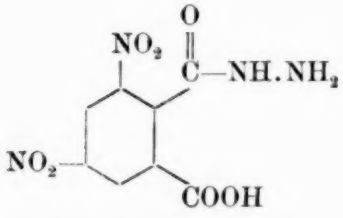
Die braune Lösung wird mit etwas Essigsäure versetzt, wobei sich braune Schmieren bilden, die bei 3 Stunden Erwärmen auf dem Wasserbad in leicht filtrierbare Form übergehen. Das Filtrat wird nun mit Salzsäure angesäuert, wobei ein feinkörniger krystalliner Niederschlag ausfällt. Die entstandene Verbindung hat den Schmp. 300° u. Zers. Eine Probe aus heißem Eisessig ergab den Schmp. 306—307°. Löslich in Lauge unter brauner Farbbildung. Mit verschiedenen Mineralsäuren fällt dieselbe Verbindung aus, was eine Salzbildung ausschließt. Mit überschüssigem Benzaldehyd behandelt, ergab sich kein Anhaltspunkt für die Bildung einer Benzalverbindung, die aus der sauren (III) bzw. isomeren Imidform (II) entstehen könnte. Die Tatsache, daß die Verbindung in heißem Wasser löslich ist, läßt den Verdacht offen, daß das saure Hydrazid III vorliegt. Die andere Form (II) wird durch die Löslichkeit in Lauge ausgeschlossen.



I



II



III

2,699 mg Subst.: 0,518 ccm N (24°, 754 mm).

$C_8H_4O_6N_4$	Ber. für I oder II	N 22,22	Gef. N 22,4
$C_8H_6O_7N_4$	„ „ III	„ 20,74	

Die Analyse berechtigt zur Annahme, daß reines Dinitrophthalhydrazid vorliegt (Form I). Die Löslichkeit in heißem Wasser läßt sich durch die starke Enolisierung des Hydrazids erklären.

Hydrierung. 2 g Hydrazid werden in Methanol mittels Pd-Tierkohle katalytisch reduziert. Die Hydrierung geht sehr rasch vor sich unter Aufnahme fast der berechneten Menge

Wasserstoff. Es wurde ein weißes Produkt erhalten, das in Alkohol gut löslich ist, ebenso in Lauge.

Mit Wasserstoffsuperoxyd sowie mit Chlorkalk tritt bei der Oxydation ein schwaches Leuchten auf. Allerdings ist dieses Leuchten auch bei sehr starker Verdünnung noch fast gleich stark.

3,130 mg Subst.: 0,739 ccm N (24°, 758 mm).

$C_8H_8O_2N_4$ Ber. N 29,16 Gef. N 27,1 (?)

Pyridin-2,3-dicarbonsäurehydrazid. Aus der Dicarbonsäure in üblicher Weise erhalten. Löslich in verdünnter Salzsäure und in Lauge. In Ammoniak lösen, Überschuß von Ammoniak durch Erhitzen abtreiben, mit verdünnter Salzsäure gerade sauer machen und sofort etwa $^1/_3$ Vol. Äthylalkohol zusetzen. Beim Reiben fällt ein weißes Pulver aus. Schmp. 309°. Mit Wasserstoffsuperoxyd tritt ein Leuchten ein, ähnlich dem des Phthalsäurehydrazids.

3,268 mg Subst.: 0,724 ccm N (23°, 754 mm).

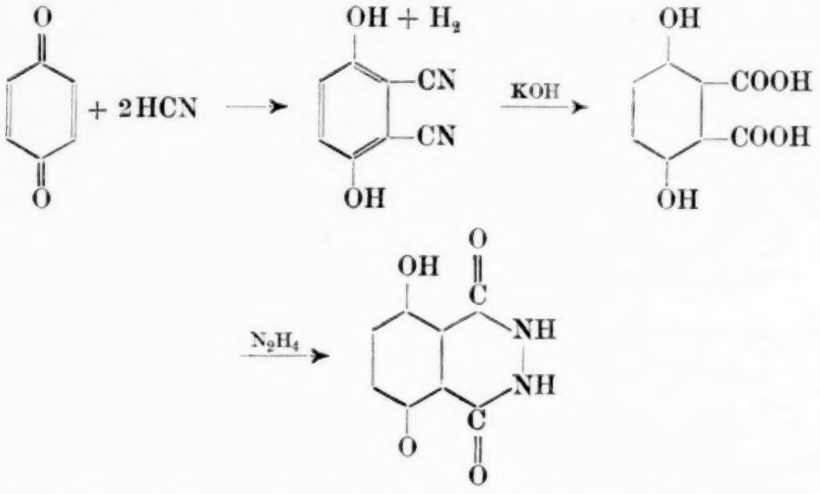
$C_7H_5O_2N_3$ Ber. N 25,76 Gef. N 25,35

2,3-Chinoxalincarbonsäurehydrazid. Die zugrunde liegende Chinoxalindicarbonsäure wurde dargestellt nach Hinsberg und König[1]) aus Phenylendiamin und Dioxyweinsäure. Daraus wird nach Philips[2]), allerdings unter Anwendung der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid, das Anhydrid gewonnen. Die Angaben des Schmp. 251° u. Zers. sind irreführend, da das Anhydrid schon bei einer Temperatur von 242° sich zersetzt und erst bei etwa 276° vollständiges Schmelzen eintritt. Das Anhydrid löst sich rasch in kaltem Wasser unter Rückbildung von Säure. Aus dem Anhydrid wurde in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Hydrazin und nachfolgendem Erhitzen auf 200° während 2 Stunden das Hydrazid dargestellt. Es löst sich mit violettstichig roter Farbe in Lauge. Mit konz. Natronlauge fällt das Natriumsalz aus. Zur Reinigung wird aus der kochend heißen, schwach alkalischen Lösung mit Salzsäure das freie Hydrazid gefällt. Nach wiederholter Reinigung erhielt ich ein hellgelbes krystallines Pulver, das bis 330° nicht schmolz. Mit Natronlauge oder Chlorkalk tritt ein Leuchten auf, das einen mehr gelb-grünen Ton aufweist gegenüber den seither untersuchten Phthalhydrazidderivaten.

[1]) Ber. 27, 2185 (1894). [2]) Ber. 28, 1656 (1895).

Anscheinend enthält die Verbindung noch offenes saures Hydrazid, wie die Analyse zeigt, die statt 26,17 nur 25,24% N ergab, während das saure Hydrazid 24,3% ergeben würde.

3,6-Dioxyphthalsäurehydrazid. Die entsprechende Dioxyphthalsäure ist erhältlich nach Thiele und Günther[1]). Eine Reinigung geschieht am leichtesten durch Umkrystallisation aus Aceton. Den Reaktionsweg zeigt folgende Gleichung:



Zur Darstellung des Hydrazids wird wie folgt verfahren 4 g Säure werden mit etwas Alkohol in Lösung gebracht und mit 2,6 g Hydrazinsulfat und 4 g Natriumacetat, gelöst in 50—60 ccm Wasser, versetzt. Unter Rühren wird zur Trockne verdampft, nochmals in Wasser aufgenommen, wieder über freier Flamme vorsichtig zur Trockne verdampft. Das entstandene Pulver wird im Ölbad noch 4—5 Stunden auf 165° erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt 2-mal mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und filtriert. Der Filterrückstand löst sich in verdünnter Lauge gut unter leichter Braunfärbung. — Besser wird aber das Hydrazid über das Dioxyphthalsäureanhydrid erhalten. Das Dioxyphthalsäureanhydrid entsteht, wenn die Säure kurze Zeit mit der 15-fachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht wird. Beim Erkalten krystallisiert das Anhydrid in Nadeln aus vom Schmp. 153°. Wird das Anhydrid mit etwas Alkohol und einem Überschuß

[1]) Ann. Chem. **349**, 59 (1906); J. Thiele u. J. Meisenheimer, Ber. **33**, 675 (1900).

30%) an Hydrazinhydrat erhitzt, zur Trockne verdampft und noch 3 Stdn. auf 225° erhitzt, so erhält man das Hydrazid in brauchbarer Ausbeute und reiner als nach dem ersten Verfahren. Zur Reinigung wird in Lauge aufgenommen (1 g Hydrazid in 50 ccm 1%iger Natronlauge) mit Alkohol auf das 5-fache Volumen verdünnt und unter Rühren mit Essigsäure angesäuert. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydrazid krystallin ab. Die ganz schwach gelblichen Nadeln schmelzen bei 340° noch nicht. In Lauge löst sich das Hydrazid unter prächtiger Fluorescenz ähnlich wie Fluorescein (rot-gelbgrün). Mit Wasserstoffsuperoxyd tritt nur schwaches Leuchten auf, etwas stärker nach Zusatz von Chlorkalklösung.

4,700 mg Subst.: 8,540 mg CO_2, 1,310 mg H_2O. — 3,158 mg Subst.: 0,401 ccm N (23°, 763 mm).

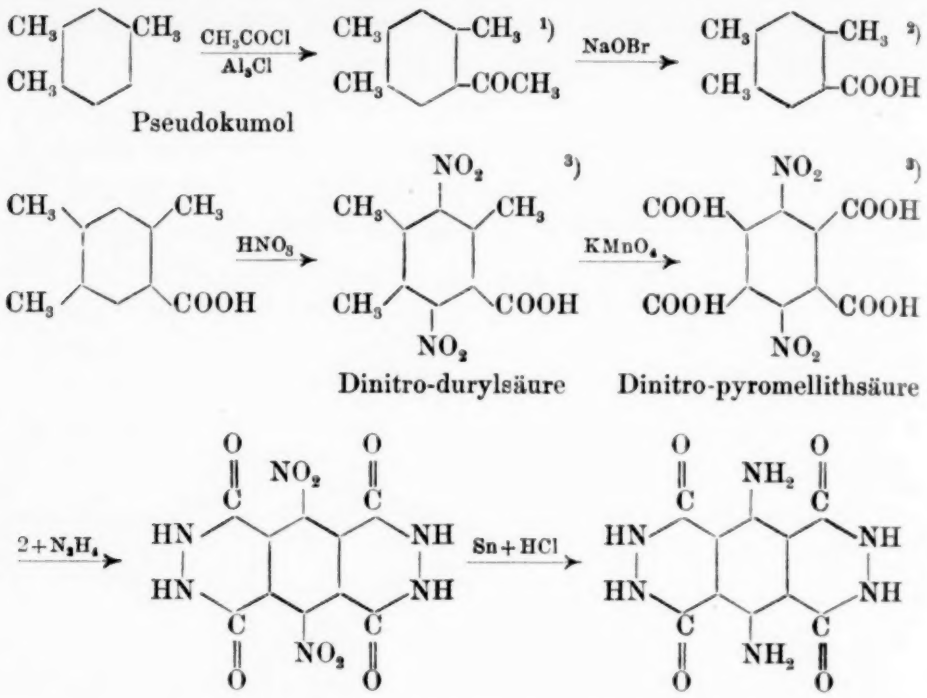
$C_8H_6O_4N_2$	Ber.	C 49,48	H 3,09	N 14,44
	Gef.	„ 49,59	„ 3,11	„ 14,7

Diamino-pyrromellithsäuredihydrazid. Die Verbindung wurde auf folgendem Wege dargestellt (vgl. folgende (Formeln auf S. 154).

Nähere Angaben über Arbeitsvorschriften sollen hier nur gemacht werden, soweit sich Abweichungen gegenüber der angeführten Literatur ergeben haben.

Acetylpseudokumol. 240 g Pseudokumol (technisches Produkt der Firma Schering-Kahlbaum) werden mit 300 g gepulvertem Aluminiumchlorid und 1300 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Dazu läßt man unter häufigem Umschütteln 170 g Acetylchlorid (theoretisch 156 g) in kleinen Portionen zufließen. Die Hauptreaktion, die man bei Zimmertemperatur ablaufen läßt, ist nach etwa 20 Minuten beendet, anschließend wird langsam auf dem Wasserbad erwärmt und das Reaktionsgemisch etwa $^1/_2$ Stunde beim Siedepunkt gehalten. Ausbeute: 209 g Keton vom Sdp. 128—132° bei 14 mm.

Durylsäure. Die Oxydation geht nach der von Mills angegebenen Vorschrift sehr gut. Zur Reinigung der entstandenen Säure habe ich eine Umkrystallisation aus Aceton benutzt, die eine Ausbeute von 53% reiner Säure ergab. Der Rest ist ein Gemisch von isomeren Säuren, eine Folge der Benutzung des technischen Pseudokumols.



Dinitrodurylsäure. Die Nitrierung wurde ohne wesentliche Änderungen nach der von Nef[3]) angeführten Vorschrift durchgeführt. Im Gegensatz zu Angaben der Literatur ist eine Umkrystallisation aus heißem Aceton gut möglich und führt zu einer reinen schön krystallisierten Verbindung. Schmp. 203—205°.

Bei der Umkrystallisation ist lediglich zu beachten, daß die angewandte Dinitrodurylsäure gut an der Luft getrocknet sein muß. Ferner muß das Aceton der Krystallisationsflüssigkeit bei höchstens 18° langsam verdunsten, andernfalls werden mit Sicherheit ölige Schmieren erhalten. Ist die Verbindung einmal gereinigt, kann bei einer weiteren Umkrystallisation aus Aceton die Krystallisation durch vorsichtige Zugabe von Petroläther (Sdp. 70—110°) in der Kälte beschleunigt werden.

Dinitropyromellithsäure. Nach der Permanganatoxydation ist zur Erzielung einer guten Ausbeute eine kontinuierliche Ätherextraktion zu verwenden, da die Säure sehr gut

[1]) A. Klages u. P. Allendorf, Ber. **31**, 1005 (1898).
[2]) W. H. Mills, Journ. chem. Soc., London **101**, 2191 (1912).
[3]) J. U. Nef, Ann. Chem. **237**, 8 u. 19 (1887).

wasserlöslich ist. Wie Nef erhielt auch ich zuerst keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern unter Zersetzung 209—225°, Die Säure löst sich sehr gut in Wasser, Alkohol, Aceton. nicht in Benzol. Nachdem mehrmals aus Aceton-Benzol (1 : 10) umkrystallisiert worden war, ergab sich ein scharfer Schmelzpunkt 227—228,5° (Zers.). Ein Säureanhydrid konnte mittels Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden, da sich die Säure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Entweichen von Stickoxyden zersetzt.

Hydrazidbildung. Als das Hydrazid in üblicher Weise dargestellt wurde, ergab sich eine wasserlösliche Verbindung, die nur durch sehr langes Extrahieren mit Äther, in dem sie schwer löslich ist, gewonnen werden konnte. Die Verbindung löst sich in Lauge mit violetter Farbe. Die Verbindung konnte aus Alkohol unter starkem Verlust umkrystallisiert werden und stellte dann ein gelbes Pulver dar.

3,101 mg Subst.: 0,294 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{10}H_4O_8N_4$ Ber. N 25,0 Gef. N 25,4

Mit Wasserstoffsuperoxyd tritt ein schwaches Leuchten auf, stärker bei Zusatz von Chlorkalklösung. Schmelzpunkt über 260°, ab 230° Zersetzung.

Reduktionsversuche zum Diamin. Mit Zinn–Salzsäure ergab sich eine gelbe Verbindung, die aus Aceton umkrystallisiert wurde. Als nach etwa 2 Monaten der Schmelzpunkt unter dem Mikroskop beobachtet wurde, trat bei 42° scharfes Schmelzen ein, bei 68—69° erstarrte plötzlich die Schmelze unter Neubildung einer krystallisierten Verbindung, die nun bis 250° nicht mehr schmolz. Da nur noch sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, wurden keine weiteren Versuche angestellt, zumal die Verbindung bei der Oxydation nur schwache Leuchteffekte zeigte.

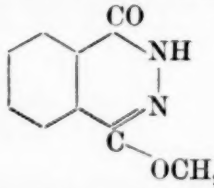
Substituierte Phthalhydrazide und Aminophthalhydrazide

Silbersalz des Phthal-hydrazids. Das Kaliumsalz des Phthalhydrazids[1]) wird in Wasser gelöst und unter kräftigem

[1]) H. A. Försterling, dies. Journ. **51**, 377 (1895).

Rühren mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt, wobei das Silbersalz in weißer Form ausfällt.

Benzyl-phthal-hydrazid (I)



. 5,3 g trockenes feinst gemahlenes Silbersalz werden mit 4 g Benzylchlorid im Ölbad während $1^1/_2$ Stunden auf 130° erwärmt. Mit Äther wird überschüssiges Benzylchlorid entfernt. Der Niederschlag wird mit heißem Aceton mehrmals ausgezogen, die Acetonlösung nach dem Einengen auf etwa die Hälfte mit $^1/_3$ Wasser verdünnt. Langsam krystallisieren weiße Nadeln aus. Aus Aceton-Wasser (1:1) umkrystallisiert, zeigt die Substanz den Schmp. 156°; in Lauge nicht löslich. (Als Nebenprodukt wurde eine geringe Menge einer Verbindung erhalten mit einem Schmelzpunkt über 220°.)

3,421 mg Subst.: 0,334 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 11,11 Gef. N 11,42

Die Verbindung ist zwar nicht in verdünnter Natronlauge löslich, dagegen beim Erwärmen in mäßig konz. Salzsäure, hat somit schwach basische Eigenschaften. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure wird Benzylchlorid gebildet, die Benzylgruppe ist also in einer abspaltbaren Form im Molekül. Längeres Erhitzen der Verbindung über ihren Schmelzpunkt führt weder zu einer Zerstörung noch zu einer Umwandlung des Hydrazids in eine isomere Form.

Mono- und Di-benzylhydrazin (sym.). Zu 25 g Hydrazinhydrat + 20 ccm Methylalkohol wird unter Eiskühlung und gutem Rühren eine Mischung von 53 g Benzaldehyd und 50 ccm Methylalkohol gegeben. Die Lösung bleibt fast farblos, was darauf hinweist, daß wenig Azin gebildet worden ist.

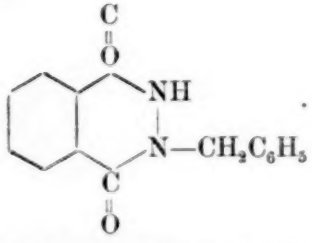
Das Reaktionsgemisch wird umgehend einer Hydrierung mit Pt-Tierkohle (0,4 g Pt auf 9 g Tierkohle) unter 4 Atmosphären Druck unterworfen. Die Reduktion verläuft recht langsam und auch unvollständig. Nach etwa 14 Stunden ist ungefähr die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden. Die filtrierte Lösung wird mit Salzsäure einer ausgiebigen Wasserdampfdestillation unterworfen, angesäuert (großer Salzsäureüberschuß) und in der Kälte die ausgefallene blättrig-

schuppige Krystallmasse abgesaugt. Die abgesaugte Verbindung ergab nach weiterem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem wäßrigem Alkohol einen Schmp. 227—228°. Sie stellt somit das auf andere Weise schon gewonnene Di-chlorhydrat des symmetrischen Di-benzylhydrazins dar.

Die oben erhaltene Mutterlauge wird alkalisch gemacht, ausgeäthert (am besten im Extraktionsapparat) und daraus das Benzylhydrazin erhalten mit $Sdp._{20}$ 118°.

Das Benzylhydrazin war, wie schon in der Literatur bekannt, gut wasserlöslich. Ausbeute an Dibenzylhydrazin: 14 g, an Benzylhydrazin 15 g. Das Monochlorhydrat des Benzylhydrazins wurde erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Hydrazins. Schmp. 112°. Bei großem Salzsäureüberschuß in Benzollösung bildet sich eine andere Verbindung, die wohl das Di-chlorhydrat darstellt mit Schmp. 140° (unscharf).

Benzyl-phthal-hydrazid (II)



7 g Phthalsäure-anhydrid werden mit 6 g Benzylhydrazin in 30—35 ccm absolutem Äthylalkohol bis zur Lösung erwärmt, der Alkohol abdestilliert und die zurückbleibende weiße Krystallmasse $^3/_4$ Stunde auf 215° erhitzt. Die beim Erkalten erstarrende Schmelze wird aus Alkohol umkrystallisiert. Es ergibt sich der Schmp. 204°. Mit Phthalsäure tritt starke Depression ein. Die Verbindung ist nicht wasserlöslich, in konz. Salzsäure im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Isomeren unlöslich, leicht löslich aber in verdünnter Lauge beim Erwärmen. Mit Säure wird sie aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. Wie bei dem Isomeren ergab auch hier $^1/_2$ Stunde Erhitzen über den Schmelzpunkt weder eine Zersetzung noch Umwandlung in eines der möglichen Isomeren. Selbst bei längerem Kochen der alkalischen Lösung findet keine nennenswerte Verseifung statt, was gegen die Imidform spricht.

2,844 mg Subst.: 0,271 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 11,11 Gef. N 11,05

Phthalsäure-dibenzylhydrazid[1]) (I). 3 g Phthalsäureanhydrid mit 4,2 g Dibenzylhydrazin im offenen Rundkölbchen $^1/_2$ Stunde auf 165° erhitzt. Aus Alkohol umkrystallisiert ergibt sich Schmp. 153—154°. Schöne weiße Krystalle in kaltem Alkohol nur schwer löslich. In Lauge unlöslich.

2,896 mg Subst.: 0,208 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{22}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 8,19 Gef. N 8,35

Phthalsäuredibenzylhydrazid II. 3 g Benzylphthalhydrazid (Schmp. 204°) werden in überschüssigem Ammoniak gelöst, der Ammoniaküberschuß durch Erhitzen abgetrieben und nun mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt. Das sofort ausfallende Silbersalz wird abfiltriert, gut mit Wasser und anschließend mehrmals mit kochendem Alkohol gewaschen.

1,8 g des Silbersalzes werden mit 1 g Benzylchlorid $^1/_4$ Stunde erhitzt, etwas Aceton zugegeben und nochmals einige Zeit am Rückfluß erwärmt. Die Acetonlösung wird abgegossen, der Rückstand mehrmals noch mit Aceton ausgekocht. Nach dem Abdampfen der vereinigten Acetonlösungen hinterbleibt eine weiße krystallisierte Verbindung, die aus Aceton–Wasser umkrystallisiert den Schmp. 96—97° zeigte. Die Verbindung ergab mit dem vorher erhaltenen Dibenzylphthalhydrazid I gemischt eine deutliche Depression beim Schmelzen.

2,891 mg Subst.: 0,212 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{22}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 8,19 Gef. N 8,46

3-Nitrophthalsäurebenzylhydrazid. 10,6 g 3-Nitrophthalsäure werden mit 6,1 g Benzylhydrazin 2 Stunden auf 165° erhitzt, langsam die Temperatur auf 190—200° gesteigert und bei dieser Temperatur noch $2^1/_2$ Stunden erhitzt. Es war eine gelbe Masse entstanden, die beim Erwärmen mit verdünnter Lauge klar in Lösung ging. In wenig verdünnter Lauge lösen, 250 ccm Äthylalkohol zugeben und ansäuern. Klebrige gelbe Verbindung, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen scharfen Schmelzpunkt von 212—213° ergab.

3,420 mg Subst.: 0,433 ccm N (27°, 754 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N_3$ Ber. N 14,14 Gef. N 14,44

---

[1]) H. P. Kaufmann, Angew. Chem. **40**, 73 (1929); daselbst verschiedene andere Hydrazide.

Reduktion. Durch katalytische Reduktion mit Pd-Tierkohle oder auch mittels Zinn-Salzsäure wird das Amin erhalten vom Schmp. 201°. Aus Aceton–Alkohol umkrystallisiert ergab sich eine Schmelzpunktserhöhung bis 216° (Schmelzpunktsdepression mit Nitro-benzylphthalhydrazid). Wahrscheinlich liegt ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen vor, da bei verschiedenen Versuchen stets wechselnde Schmelzpunkte von unscharfem Charakter erhalten wurden. Mit Wasserstoffsuperoxyd und Hämin als Katalysator tritt schwaches aber deutliches Leuchten auf.

3,211 mg Subst.: 0,422 ccm N (24,5°, 760 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 15,73 Gef. N 15,12(?)

3-Nitro-benzylphthalhydrazid II. Aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Benzylchlorid erhalten (analog dem vorher beim Phthalhydrazid beschriebenen Verfahren). Eine reine Verbindung konnte nicht isoliert werden, stets entstand eine klebrige, Nitrophthalhydrazid enthaltende Substanz.

Nitropropylphthalhydrazid. 15,7 g Silbersalz des 3-Nitrophthalhydrazids werden 16 Stunden mit 12 g Propyljodid auf dem Wasserbad erwärmt, wobei als Verdünnungsmittel 20 ccm absolutes Benzol benutzt wurden. Sofort beim Zugeben des Propyljodids trat kräftige Reaktion ein unter Erwärmung. Am Schluß wurde abfiltriert und der Rückstand mit kochendem Aceton ausgezogen. Beim Abdampfen des Aceton-Benzolgemisches blieb ein nicht erstarrendes Öl zurück, das sich leicht in Alkohol löste, ebenso leicht löslich in mäßig konz. Salzsäure, aber unlöslich in Lauge ist. In Benzol nochmals aufnehmen und wiederholt mit Lauge waschen, um eventuell vorhandene Spuren an Nitrophthalhydrazid zu beseitigen. Trotzdem sich die Verbindung nicht oder fast nicht in Lauge löst, leuchtet eine Aufschwemmung nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd. Bei der Reduktion mit Zinn–Salzsäure ergibt sich eine schmierige Substanz, die nicht rein erhalten werden konnte. Mit Wasserstoffsuperoxyd tritt kräftige und intensive Luminescenz auf. Immerhin besteht die Möglichkeit, daß während der Reduktion sich Spuren des Äthers gespalten haben, wodurch das kräftige Leuchten verursacht wurde.

Bei einer Wiederholung der Versuche konnte eine, etwas in Lauge lösliche Verbindung (3-Nitro-phthalsäurepropylhydrazid)

gefaßt werden mit dem Schmp. 207—210°, sie zeigte die richtige Zusammensetzung.

2,881 mg Subst.: 0,421 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{11}H_{11}O_4N_3$ Ber. N 16,87 Gef. N 16,8

Da wegen der Laugelöslichkeit eine einwandfreie Trennung von Spuren des Nitrophthalhydrazids unmöglich war, wurde sie für die Weiterverarbeitung verworfen. Beim gleichen Versuch wurde auch ein in Lauge unlösliches Produkt erhalten, das den Schmp. 119° ergab und nach der Reduktion eine Verbindung mit dem scharfen Schmp. 142° lieferte. Auf eine Weiterverfolgung, insbesondere die schwierige Trennung der Isomeren, wurde wegen der stets wechselnden Versuchsergebnisse vorerst verzichtet. Auffallend ist, daß die Verbindung vom Schmp. 142° keine Luminescenzerscheinungen mehr gibt. Allerdings ergab auch die Analyse keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen der Monopropylverbindung, sondern stimmt sehr gut auf ein Dipropylderivat, womit auch die vollständige Laugeunlöslichkeit der Nitroverbindung (Schmp. 119°) gut vereinbar wäre.

3,251 mg Subst.: 454 ccm N (24,5°, 755 ccm).

$C_{14}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 16,03 Gef. N 15,91

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany